

Badania nad granulacją ślimakową nawozów na bazie adduktu siarczanu wapnia i mocznika

Mieczysław BOROWIK – Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy; Przemysław MALINOWSKI – Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Nysa; Andrzej BISKUPSKI, Michał DAWIDOWICZ, Sebastian SCHAB, Piotr RUSEK – Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy

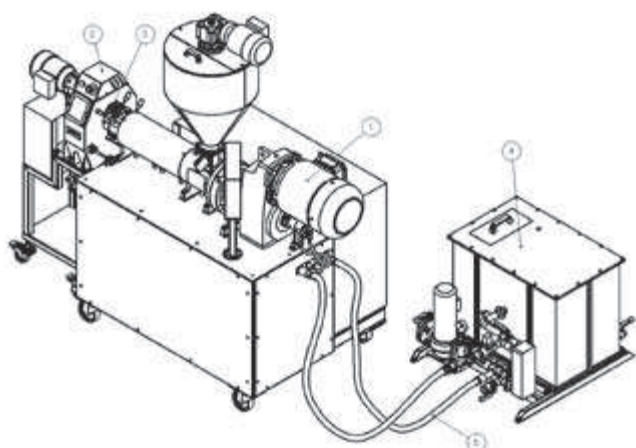
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 5, 535-540

Wstęp

Granulacja ślimakowa, nazywana także ekstruzją, jest procesem powszechnie stosowanym w przetwórstwie tworzyw sztucznych [1]. Znalazła ona także zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym [2]. Metodą granulacji ślimakowej formowane są często katalizatory i nośniki. W Instytucie Nawozów Sztucznych metodę tę stosuje się do granulacji chmielu [3]. Do procesu tego wykorzystuje się różnego wyłaczarki ślimakowe, wśród których można wymienić konstrukcje jednoślímakowe i dwuślímakowe. Wyniki wcześniejszych badań nad granulacją ślimakową nawozów typu adduktu siarczanu wapnia i mocznika prowadzonych w Instytucie Nawozów Sztucznych wskazują na możliwość uzyskiwania tą drogą produktów o wysokim stopniu przereagowania mocznika w formę adduktu [4]. Jednakże granulaty uzyskane tą metodą uzyskiwano poprzez wytłaczanie pasty wytworzonej przez zmieszanie mocznika i fosfogipsu o zawartości ok. 30% wody. Reakcja tworzenia adduktu przebiegała głównie w etapie przygotowania pasty. Postanowiono zbadać możliwość wytwarzania nawozów typu adduktu siarczanu wapnia i mocznika z pominięciem etapu przygotowania pasty adduktu.

Metodyka

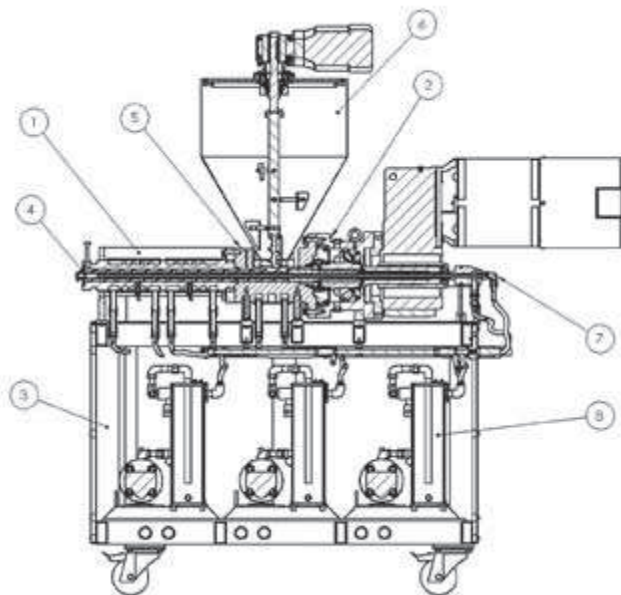
Badania prowadzono z wykorzystaniem linii do granulacji ślimakowej (Rys. 1) produkcji Zakładu Maszyn Kablowych ZAMAK Sp. z o.o. o maksymalnej wydajności 45 kg/h. Głównym elementem linii do granulacji ślimakowej jest wyłaczarka, której budowę przedstawiono na Rysunku 2.



Rys. 1. Linia do granulacji ślimakowej INS-45
1 – wyłaczarka EHR-45; 2 – granulator G-45 INS; 3 – głowica GM-45;
4 – układ zasilania agregatów grzewczo-chłodzących;
5 – podłączenie układu zasilania

Cylinder, korpus łącznika i ślimak wyłaczarki wykonano z wysokostopowej stali specjalnej. Wszystkie powierzchnie narażone w procesie produkcji na ścieranie są azotowane. Cylinder i łącznik zaopatrzone są w płaszcz grzewczo-chłodzący. W cylindrze znajdują się gniazda

do montażu czujników temperatury i czujnika ciśnienia. Zakończenie cylindra od strony głowicy przystosowane jest do łączenia z głowicami za pomocą zamknięcia klinowego. Ślimak o średnicy nominalnej $D = 45$ mm posiada długość roboczą 15D i zakończony jest końcówką stożkową. W trakcie badań dokonano zmian konstrukcyjnych ślimaka polegających na dodaniu na zakończenia ślimaka noża, który ułatwia proces wytłaczania. Rama wyłaczarki jest konstrukcją spawaną z profili stalowych. Na ramie umieszczono panel sterujący. Materiał poddawany wytłaczaniu jest podawany do układu plastyfikującego z leja zasypowego, wykonanego blachy nierdzewnej. W osi zbiornika znajduje się napędzane motoreduktorem mieszadło i ślimak transportowy, który wymusza napełnianie układu plastyfikującego. Woda jest rozprowadzana do poszczególnych stref dzięki zastosowaniu trzech agregatów grzewczo-chłodzących. Agregaty zostały umieszczone wewnątrz wyłaczarki, pod układem plastyfikującym. W trakcie badań stosowano sito o średnicy oczek wynoszącej 8 mm.

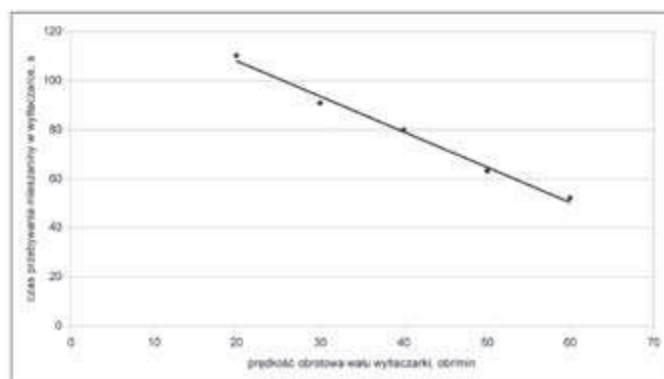


Rys. 2. Wyłaczarka EHR-45
1 – cylinder; 2 – łożyskowanie oporowe; 3 – rama; 4 – łącznik;
5 – ślimak; 6 – lej zasypowy; 7 – układ rozprowadzenia wody;
8 – chłodzenie ślimaka

W trakcie badań jako surowce stosowano fosfogipsy z Zakładów Chemicznych POLICE SA oraz z Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych FOSFORNY Sp. z o.o. Ze względu na wysoką zawartość wody, fosfogips z ZCh POLICE SA podsuchono do całkowitej zawartości wody 30% mas. i 23,4% mas. Mocznik stosowano w postaci krystalicznej produkcji Zakładów Azotowych KĘDZIERZYN SA. W badaniach wykorzystano również kizeryt produkcji K+S Kali GmbH o zawartości 27% MgO.

Przed każdą próbą granulacji surowce wstępnie mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego, a następnie umieszczano w leju zasyp-

powym wylączarki. Porcję surowców przygotowano jednorazowo dla zadanej temperatury procesu. Wylączanie prowadzono w układzie grzewczo chłodzącym przy temperaturze wynoszącej 20°C, 40°C i 60°C. W trakcie próby zmieniano prędkość obrotową wału wylączarki w zakresie 20, 40 i 60 obr/min. Na Rysunku 3 przedstawiono wyniki pomiarów czasu przebywania mieszaniny mocznika i fosfogipsu w wylączarce w zależności od prędkości obrotowej ślimaka.



Rys. 3. Czas przebywania mieszaniny mocznika i fosfogipsu w wylączarce

Produkty uzyskiwane w postaci granulowanej suszono w temperaturze 105°C i poddawano badaniom stopnia przereagowania mocznika w formę adduktu oraz wytrzymałości na ściskanie. Oznaczenie stopnia przereagowania mocznika w formę adduktu wykonywano metodą opierającą się na różnicy rozpuszczalności w n-butanolu mocznika wolnego i mocznika związanego w addukt [5]. Pomiar wytrzymałości na ściskanie granul wytworzonych nawozów wykonywano przy użyciu aparatu ERWEKA TBH 200D. Każdorazowo do pomiaru używano po 20-30 granul.

Wyniki badań

Przeprowadzono próby wytwarzania nawozów typu adduktu siarczanu wapnia i mocznika metodą granulacji ślimakowej. Składy mieszanin poddawanych granulacji przedstawiono w Tabelcy 1.

Tabelca 1

Składy mieszanin poddawanych granulacji ślimakowej

Lp.	Zawartość w mieszaninie, % mas.			
	fosfogips	mocznik	kizeryt	woda całkowita
1	45,3	54,7	-	13,59
2	43,8	56,2	-	10,25
3	45,3	54,7	-	12,68
4	43,3	50,2	6,5	12,93

W stosowanych mieszaninach stosunek molowy mocznika do siarczanu wapnia pochodzącego z fosfogipsu wynosił 4:1. Surowce użyte w próbach 1-3 umożliwiały wytworzenie nawozów o składzie N-S-CaO 29,0 8,0 14,0. W przypadku próby nr 4 zawartość składników w uzyskiwanym nawozie wynosiła N-S-CaO-MgO 26,6 9,4 13,8 2,0. Podane składy odpowiadają nawozom zawierającym 1% mas. wody.

W Tabelcy 2 przedstawiono parametry procesu wylączania, maksymalną temperaturę, jaką osiągała mieszanina reagentów, maksymalne ciśnienie rejestrowane w wylączarce w strefie przed sitem oraz właściwości uzyskiwanych produktów.

Pierwszą próbę granulacji przeprowadzono z wykorzystaniem fosfogipsu z ZCh POLICE SA podsuchzonego do zawartości wody wynoszącej 30,0% mas. Proces prowadzono utrzymując temperatu-

rę 20°C w układzie grzewczo-chłodzącym wylączarki. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że otrzymany produkt charakteryzował się wysokim stopniem przereagowania mocznika w formę adduktu wynoszącym ponad 78% dla prędkości obrotowej wynoszącej 20 obr/min. Stopień przereagowania nieznacznie spadał wraz ze wzrostem prędkości obrotowej. Granulat odznaczał się wysoką wytrzymałością na ściskanie wynoszącą ponad 120 N/gran., która wraz ze wzrostem prędkości obrotowej spadała do poziomu 105 N/gran. Wzrostowi prędkości obrotowej ślimaka towarzyszył wzrost temperatury mieszaniny (47,3°C do 60,7°C) i ciśnienia w wylączarce (2,07 do 3,16 MPa).

Tabelca 2

Parametry prowadzenia prób oraz właściwości uzyskanych produktów

Nr próbki	Prędkość obrotowa ślimaka wylączarki, obr/min	Temperatura układu, °C	Maksymalna temperatura produktu, °C	Maksymalne ciśnienie produktu, MPa	Stopień przereagowania mocznika, %	Wytrzymałość na ściskanie, N/gran.
Próba 1						
1.1	20	20	47,3	2,07	78,71	123,5
1.2	40	20	55,9	2,69	77,31	109,8
1.3	60	20	60,7	3,16	77,06	105,2
Próba 2						
2.1	20	20	72,6	8,81	76,67	111,6
2.2	40	20	88,3	5,87	71,37	114,0
2.3	60	20	107,1	5,79	72,64	104,6
Próba 3						
3.1	20	20	52,5	5,32	81,57	135,2
3.2	40	20	63,3	5,28	67,72	119,8
3.3	60	20	70,2	2,10	68,68	105,2
3.4	20	40	47,7	3,00	76,41	111,6
3.5	40	40	51,3	2,06	77,23	118,1
3.6	60	40	46,8	1,37	77,51	114,0
3.7	20	60	43,8	0,29	89,14	127,8
3.8	40	60	43,8	0,21	71,40	123,5
3.9	60	60	surowiec zawieszal się w zbiorniku zasypowym i nie był podawany do ślimaka			
Próba 4						
4.1	20	20	41,0	6,07	68,92	72,9
4.2	40	20	43,6	3,04	66,45	63,4
4.3	60	20	41,5	1,78	61,77	75,2
4.4	20	40	35,7	0,57	58,07	103,4
4.5	40	40	35,8	0,51	74,03	114,5
4.6	60	40	37,2	0,55	70,95	98,7
4.7	20	60	surowiec zawieszal się w zbiorniku zasypowym i nie był podawany do ślimaka			

Drugą próbę wylączania przeprowadzono z wykorzystaniem fosfogipsu z ZCh POLICE SA podsuchzonego do zawartości wody wynoszącej 23,4% mas. oraz mocznika krystalicznego z ZAK. Próbę prowadzono przy temperaturze 20°C i 40°C. W wyniku przeprowadzonej próby stwierdzono, że obniżenie całkowitej zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej spowodowało spadek stopnia przereagowania mocznika w formę adduktu oraz wytrzymałości granul. Podobnie

jak w próbie I, przy wzroście prędkości obrotowej ślimaka wylączarki zaobserwowano spadek stopnia przereagowania mocznika w formę adduktu. Wytrzymałość granul produktów utrzymywała się na wysokim poziomie i przekraczała dla wszystkich próbek 100 N/gran. Obniżenie zawartości wody w mieszaninie reagentów w wyraźny sposób wpłynęło na wzrost temperatury mieszaniny oraz wzrost ciśnienia w wylączarce w porównaniu z wartościami rejestrowanymi podczas próby I. Wzrost prędkości obrotowej w trakcie próby powodował wyraźny wzrost temperatury od 72,6°C–107,1°C. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem prędkości obrotowej w trakcie próby obniżeniu ulegało ciśnienie w wylączarce od 8,81 MPa do 5,79 MPa, co najprawdopodobniej było spowodowane zwiększoną plastycznością mieszaniny reagentów w podwyższonej temperaturze.

Trzecią próbę wylączania przeprowadzono z wykorzystaniem fosfogipsu z GZNF FOSFOR Sp. z o.o. o zawartości wody wynoszącej 28,0% mas. Wylączanie prowadzono w temperaturze 20°C, 40°C oraz 60°C w układzie grzewczym wylączarki. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury układu obniżeniu ulega maksymalne ciśnienie produktu w wylączarce oraz jego maksymalna temperatura, co najprawdopodobniej spowodowane jest przyspieszonym przebiegiem procesów uwalniania wody krystalizacyjnej z gipsu oraz rozpuszczania mocznika. W trakcie prowadzenia próby w temperaturze 60°C napotkano problemy ruchowe związane z zaklejeniem zasypu wylączarki przez zestalającą się mieszaninę reakcyjną. Uzyskany produkt cechował się bardzo wysoką wytrzymałością na ściskanie, która w danej temperaturze nieznacznie obniżała się wraz ze wzrostem liczby obrotów ślimaka wylączarki. Obniżenie wytrzymałości granul obserwowano również wraz ze wzrostem temperatury układu. Należy jednak zaznaczyć, że dla żadnej z badanych próbek średnia wytrzymałość nie spadła poniżej 100 N/gran. Stopień przereagowania mocznika w formę adduktu w wytworzonych próbkach wahał się w granicach od 68-89%.

Czwartą próbę wylączania przeprowadzono z wykorzystaniem fosfogipsu z GZNF FOSFOR Sp. z o.o. o zawartości wody wynoszącej 28,0% mas., mocznika krystalicznego z ZAK oraz kizerytu z K+S GmbH o zawartości wody 12,4% mas. Wylączanie prowadzono w temperaturze 20°C, 40°C oraz 60°C w układzie grzewczym wylączarki.

W trakcie próby wylączania prowadzonej w temperaturze 60°C wystąpiły problemy z dozowaniem mieszaniny reakcyjnej do ślimaka. Mieszanina zawieszała się w zasypie wylączarki i zestalała na wejściu do ślimaka uniemożliwiając prowadzenie procesu.

Dodatek kizerytu spowodował wyraźne obniżenie temperatury mieszaniny w wylączarce. W temperaturze układu wynoszącej 40°C stwierdzono znaczne obniżenie ciśnienia produktu, co spowodowane było zmianą jego konsystencji. Produkt opuszczający wylączarkę był plastyczny. W porównaniu z poprzednimi próbkami wyraźnie (o ok. 30 N/gran.) obniżyła się wytrzymałość produktu uzyskiwanego w temperaturze 20°C. Produkt uzyskiwany w temperaturze 40°C odznaczał się wytrzymałością przekraczającą 100 N/gran. Obniżeniu uległ także stopień przereagowania mocznika w formę adduktu, który tylko w przypadku dwóch próbek uzyskanych w temperaturze 40°C przekroczył 70%.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymywania nawozów typu adduktu siarczanu wapnia i mocznika metodą granulacji ślimakowej. Nawozy o wysokim stopniu przereagowania mocznika w formę adduktu można uzyskiwać stosując jako surowce mocznik krystaliczny oraz fosfogips o obniżonej całkowitej zawartości wody (28 30% mas. H₂O). W przypadku fosfogipsów o wysokiej zawartości wody (fosfogips z ZCh POLICE SA) konieczne jest ich wstępne podsuszenie lub stosowanie zawrotu wysuszonego i mielonego produktu w ilości umożliwiającej wytworzenie mieszaniny o całkowitej

zawartości wody wynoszącej 12-14%. Stwierdzono, że zmniejszenie całkowitej zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej do poziomu 10% wyraźnie wpłynęło na wzrost ciśnienia w wylączarce powodujący zwiększenie energochłonności procesu. Korzystne jest prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze (ok. 40°C), co pozwala na obniżenie ciśnienia w wylączarce. Uzyskiwane w tych warunkach granulaty odznaczały się zarówno wysokim stopniem przereagowania mocznika w addukt, jak i wysoką wytrzymałością mechaniczną przekraczającą 100 N/gran. Stwierdzono, że dodatek kizerytu do mieszaniny mocznika i fosfogipsu powoduje wzrost plastyczności uzyskiwanych granulatów oraz obniżenie ich wytrzymałości. Obniżeniu ulega także stopień przereagowania mocznika.

Literatura

1. Stasiak J.: *Wylączanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane*. Wyd. Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2007.
2. Mollan M.: *Historical overview*. In: Ghebre-Sellasie, I., Martin, C. (Eds.). *Pharmaceutical extrusion technology*, Marcel Dekker, New York 2003, 1-18.
3. Rój E.: **Przetwórstwo chmielu w Polsce z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej**. *Chemik* 2009, **62**, 3, 122-125.
4. Malinowski P., Biskupski A., Grochowski L.: *Nawozy typu adduktu mocznika i siarczanu wapnia. Cz. I – wyniki prób półtechnicznych otrzymywania granulatów*. *Zeszyty problemowe Postępów Nauk Rolniczych, Nawozy Mineralne w Środowisku Rolniczym* 2009, Zeszyt 538, 137-145.
5. Malinowski P., Biskupski A., Głowiński J.: *Preparation methods of calcium sulphate and urea adduct*. *Pol. J. Chem. Tech.* 2007, **9**, 4, 111-114.

Pracę wykonano w ramach Projektu Rozwojowego Nr N R05 0054 06 „Technologia nawozów azotowo-siarkowo-wapniowych na bazie fosfogipsu i mocznika” dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Dr inż. Mieczysław BOROWIK – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (1986). Obecnie pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach na stanowisku adiunkta w Zakładzie Nawozów. Specjalność – technologia nieorganiczna.

Dr inż. Przemysław MALINOWSKI, prof. PWSZ w Nysie – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (1998). Obecnie pracuje w Studium Nauk Podstawowych Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Nysie. Specjalność: technologia nieorganiczna.

Dr inż. Andrzej BISKUPSKI – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (1969). Obecnie pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach na stanowisku kierownika Zakładu Nawozów. Specjalność – technologia nieorganiczna.

Mgr Michał DAWIDOWICZ – ukończył studia wyższe na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (2008). Obecnie pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach na stanowisku chemika. Specjalność – technologia nieorganiczna.

Mgr inż. Sebastian SCHAB – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej (2006). Obecnie pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach na stanowisku asystenta. Specjalność – technologia nieorganiczna.

Dr Piotr RUSEK – ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (1998). Jest starszym specjalistą w Zakładzie Nawozów Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach. Specjalność – technologia nieorganiczna.