

КАПСУЛИРОВАНИЕ ГРАНУЛ В ПОЛИМЕРНЫЕ ОБОЛОЧКИ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СКОРОСТЬЮ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Г. Липин, В.О. Небукин, А.А. Липин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Проведены эксперименты по капсулированию промышленно выпускаемых минеральных удобрений в полимерные оболочки с целью регулирования скорости высвобождения питательных веществ. Капсулирование осуществлялось в аппарате с псевдооживленным слоем гранул лабораторного масштаба путём распыливания на частицы кипящего слоя дисперсии стиролакрилового полимера. Получены образцы капсулированных удобрений пяти видов: карбамид, аммиачная селитра, аммофоска, хлористый калий, аммофос. Выполнены эксперименты по растворению капсулированного продукта. Концентрация раствора определялась рефрактометрическим методом. Получены зависимости кинетики выделения питательных веществ из капсулированных удобрений при различной относительной массе оболочки. Проведенные исследования показали, что можно получать минеральные удобрения с разной интенсивностью отдачи питательных веществ с учетом биологических требований сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: гранула, удобрение, капсулирование, полимерная оболочка, псевдооживленный слой.

Для повышения количества питательных веществ в почве применяют различные органические и неорганические удобрения. Одним из перспективных типов удобрений являются удобрения пролонгированного действия или удобрения с регулируемым выделением питательных веществ. Производство медленно действующих азотных удобрений осуществляется разными путями: 1) получением соединений с ограниченной растворимостью в воде (мочвиноформальдегидные соединения, изобутилендимочевина, оксамид); 2) покрытием частиц удобрений различными веществами; 3) производством удобрений, содержащих ингибиторы нитрификации.

При капсулировании водорастворимых минеральных удобрений гранулы покрываются защитными пленками, обладающими низкой проницаемостью для водных

растворов. Получаются своего рода медленнодействующие комплексные удобрения. В качестве покрытий используются сера, парафин, эмульсия полиэтилена, акриловая смола, полиакриловая кислота, сополимеры глицеринового эфира ненасыщенных кислот с дициклопентадиеном, полиуретаны и полистирол и другие вещества. Такие гранулированные удобрения, покрытые пленками, обладают улучшенными физико-механическими свойствами: они менее гигроскопичны, механически более прочны, не слеживаются при хранении. Подбором состава и толщины покрытий можно получать удобрения с разной интенсивностью отдачи питательных веществ, т.е. пролонгированного действия с учетом биологических требований и периодичности питания азотом сельскохозяйственных культур [1].

Покрытые серой удобрения были впервые разработаны в США в

1961 году, а в 1978 году началось коммерческое производство. Позже в США разработаны удобрения, представляющие собой покрытые серой хлорид калия и сульфат калия. Американские процессы покрытия гранул серой довольно сложны. Сначала поверхность гранул мочевины покрывается расплавленной серой, и затем дефекты на поверхности покрытия из серы заполняются расплавленным парафиновым воском. Один только парафин не используется в качестве покрытия таких удобрений как мочевина из-за недостаточной адгезии к поверхности гранул, а также по причине истирания и скалывания при контакте с движущимися частями оборудования, при транспортировке, пересыпке, затаривании и т.д. Для предотвращения слипания гранул они опудриваются дисперсным неорганическим веществом – глиной, диатомитовой землей и др. Недостаток этого вида удобрения - то, что питательное ядро удобрения быстро растворяется, чему способствует быстрое разрушение микроорганизмами в почве покрытия из воска, в результате чего эффект пролонгированного действия уменьшается [2].

Другой подход повышения качества покрытия серой заключается в использовании пластификаторов. Предлагается использование в покрытых серой удобрениях 2 - 10 процентов таких пластификаторов как органические полисульфиды, галиды или полисульфиды фосфора. Представленное под торговой маркой OSMOCOTE медленно действующее удобрение, имеет слой покрытия, сформированный из сополимера димера циклопентадиена и глицерида. Масса покрытия на уровне приблизительно 10-20 % общей массы удобрения. Высвобождение из капсулы 80 % питательных веществ

регулируемо происходит в течение 90 - 180 дней. Другим типам капсулированного удобрения, которое имеет хорошие параметры регулируемого высвобождения питательных веществ, является гранулированное удобрение, покрытое латексом. Покрытие удобрения латексом проводится после нанесения подложки из силиката натрия на ядро удобрения, чтобы защитить его от растворения в водной дисперсии латекса.

Полимерные покрытия имеют определенные преимущества по сравнению с покрытием серой. Они обеспечивают более длительный период действия, обладают хорошими механическими характеристиками, являются биологически инертными и не подвержены деградации под действием микроорганизмов. Высвобождение питательных веществ происходит в результате диффузии через оболочку, а не через дефекты, макропоры и не в результате разрушения покрытия. Это позволяет обеспечить равномерное и прогнозируемое выделение питательных веществ.

Существует ряд возможных методов процесса капсулирования. Например, поликонденсация и полимеризация, отверждение расплавов в жидких средах, распылительная сушка, физическая адсорбция, капсулирование с помощью заряженных пленок, напыление, прессование, экструзия, и т.д. [3, 4]. В данной работе проведены эксперименты по капсулированию минеральных удобрений в полимерные оболочки в аппарате с псевдооживленным слоем гранул. Нанесение защитной оболочки осуществляется путём распыливания на частицы кипящего слоя дисперсии стиролакрилового полимера в количестве 10÷30% от веса гранул.

Процесс проводился в режиме фонтанирующего слоя, обеспечивающего интенсивную циркуляцию частиц. Таким образом, создаются условия для многократного прохождения каждой частицы через зону орошения форсунки, что способствует равномерному распределению пленкообразующего вещества по поверхности обрабатываемых гранул.

Схема лабораторной установки для получения капсулированных гранул минеральных удобрений представлена на рисунке 1. Процесс капсулирования осуществляется в аппарате кипящего слоя цилиндрической формы с диаметром решетки 70 мм. Высота конической части аппарата 400 мм.

Диаметр верхней части 210 мм. Такое соотношение размеров позволило организовать в аппарате так называемый аэрофонтанный режим псевдооживления обрабатываемых гранул. При подаче восходящего потока газа в слой частиц через газораспределительную решетку струя газа фонтанирует вдоль вертикальной оси аппарата, увлекая часть слоя вверх. По мере продвижения вверх скорость газа уменьшается, движение твердых частиц замедляется. Частицы при достижении определенной высоты попадают в периферийные зоны и скатываются по стенкам аппарата до газораспределительной решетки, где снова подхватываются восходящим потоком газа.

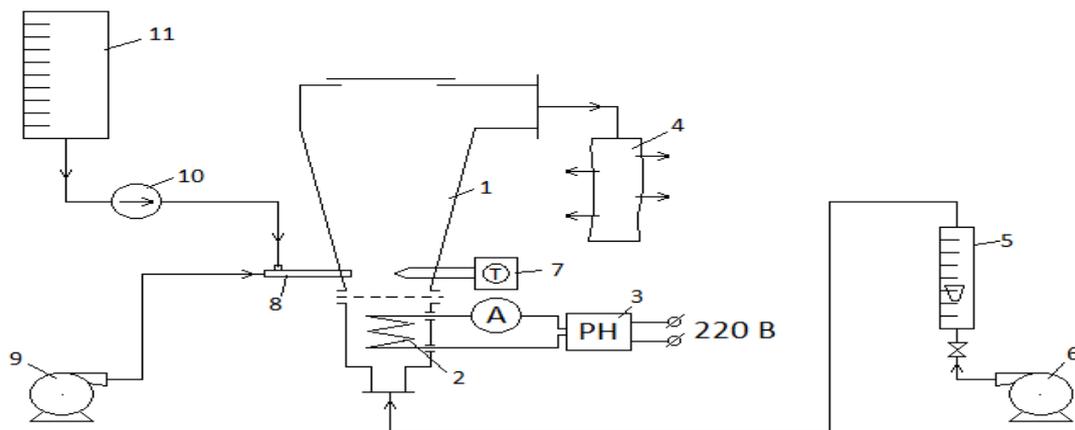


Рис.1. Схема лабораторной установки:

1 - аппарат кипящего слоя, 2 - электронагреватель, 3 - регулятор напряжения, 4 - рукавный фильтр, 5 - ротаметр, 6 - газодувка, 7 - измеритель температуры, 8 - форсунка, 9 - мембранный компрессор, 10 - насос-дозатор, 11 - емкость раствора капсулянта

Воздух, подаваемый на псевдооживление, нагревается электронагревателем 2. Регулирование температуры воздуха осуществляется

путем изменения силы тока через спираль электронагревателя с помощью регулятора напряжения 3. Атмосферный воздух подается в

электронагреватель газодувкой 6. Для контроля за расходом воздуха предусмотрен ротаметр 5. Интенсивное движение частиц в аппарате 1 в режиме фонтанирующего слоя может стать причиной их истирания. Для очистки воздуха, выходящего из аппарата, от пылевидной фракции обрабатываемого продукта предусмотрен рукавный фильтр 4. Тонкодисперсный распыл эмульсии полимера обеспечивается пневматической форсункой 8. Эмульсия полимера дозируется в форсунку из емкости 11 насосом 10 перистальтического типа. Сжатый воздух подаётся в форсунку с помощью мембранного компрессора 9. Для контроля за температурой слоя частиц в аппарате установлен измеритель температуры 7 типа УКТ-38. В качестве датчика температуры используется термопара.

На описанной выше установке получены образцы капсулированных минеральных удобрений пяти видов. Для оценки эффекта пролонгированного действия выполнены эксперименты по растворению капсулированного продукта, которые проводились следующим образом. Навеска капсулированных гранул помещалась в кювету, которая в свою очередь погружалась на дно стеклянной ячейки,

заполненной дистиллированной водой. Концентрация высвобождающегося растворенного вещества определялась через установленные интервалы времени по показаниям рефрактометра. Предварительно были получены калибровочные графики для исследуемых удобрений. Пропеллерная мешалка, размещенная внутри стеклянной ячейки, обеспечивала равномерность распределения растворенного вещества по объему жидкости при отборе пробы. Результаты проведенных опытов позволили установить зависимость продолжительности растворения капсулированных удобрений от толщины оболочки.

На рисунках 2 - 5 приведены кривые зависимостей степени выделения **V** целевых компонентов из капсулированных гранул от времени **t** процесса растворения и относительной массы оболочки. Под относительной массой оболочки понимается отношение массы капсулы к массе растворимого ядра. На рис. 2, 3, 4 приведены графики, иллюстрирующие на примере карбамида, аммиачной селитры и хлористого калия возможность регулирования продолжительности действия удобрений путем изменения толщины защитной оболочки.

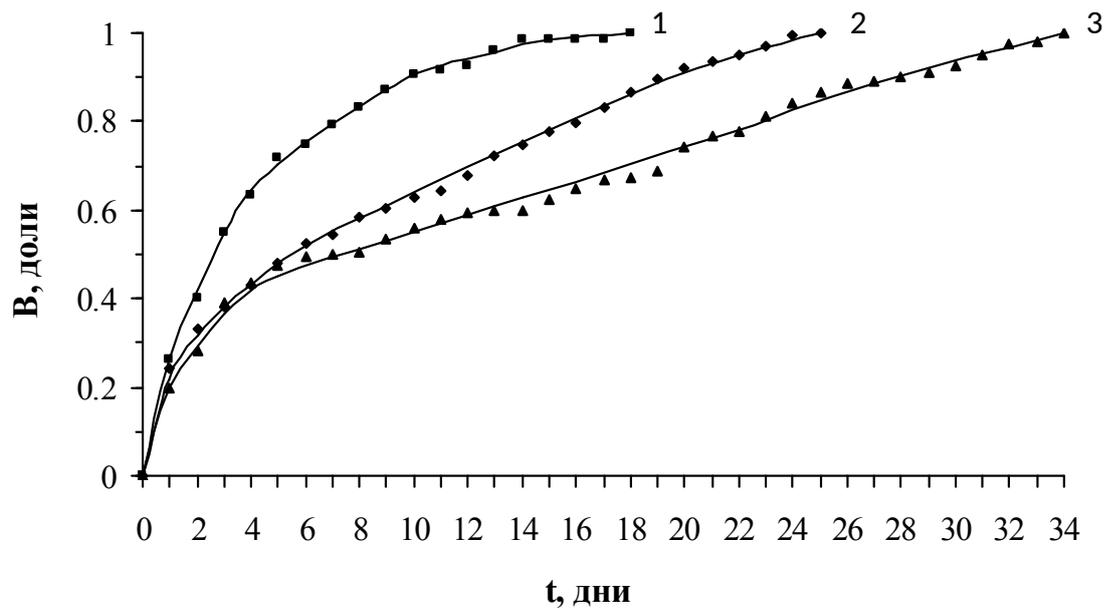


Рис. 2. Кинетика выделения карбамида из капсулированных гранул
Относительная масса оболочки, %: 1 – 20, 2 – 25, 3 – 30

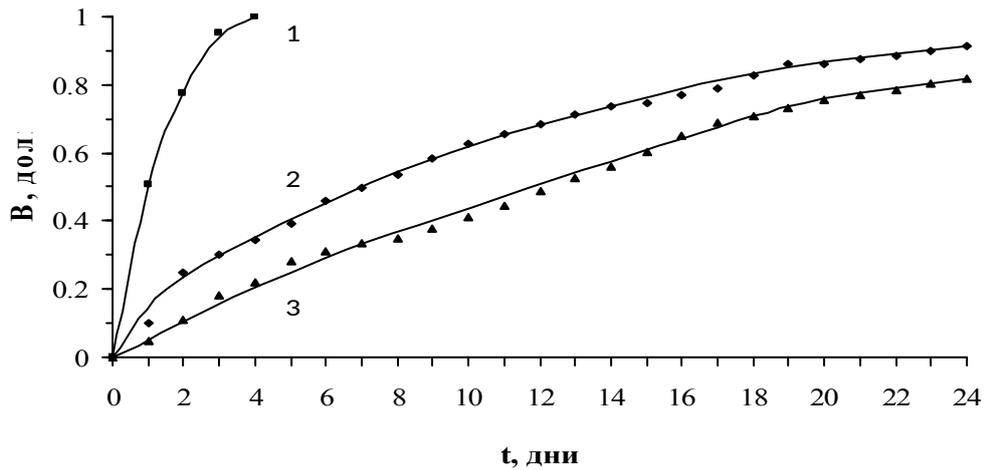


Рис. 3. Кинетика выделения аммиачной селитры из капсулированных гранул
Относительная масса оболочки, %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30

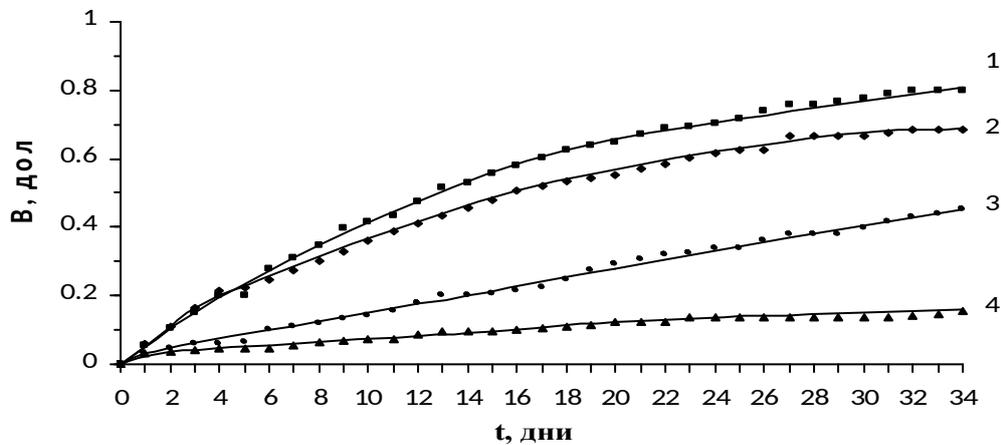


Рис. 4. Кинетика выделения КСl из капсулированных гранул
Относительная масса оболочки, %: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25

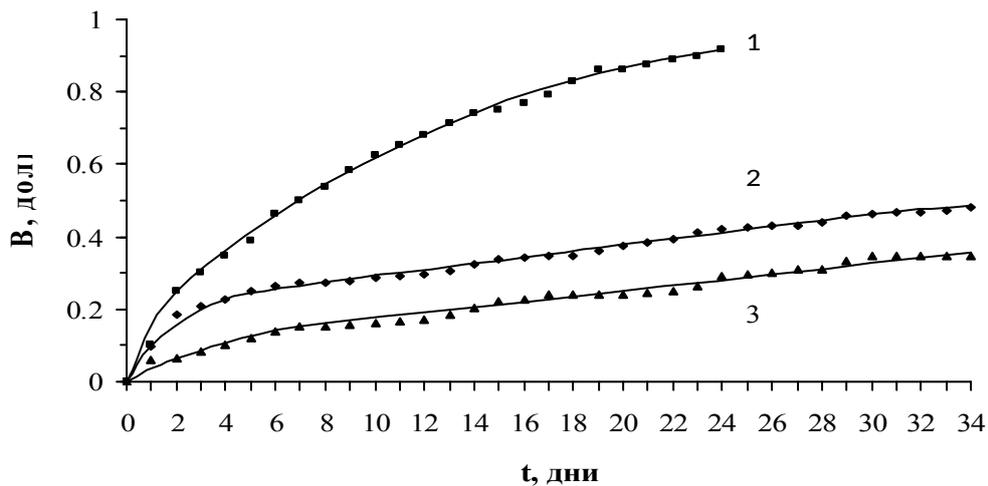


Рис. 5. Сравнительный график кинетики выделения питательного вещества из различных удобрений: 1 – аммиачная селитра, 2 – аммофоска, 3 – аммофос; относительная масса оболочки 20 %

Сравнительный анализ кривых рис. 2-5 показывает, что при нанесении защитного покрытия в количестве 20% от массы гранул для разных видов удобрений дает разный эффект. Скорость высвобождения питательных веществ уменьшается в ряду: карбамид, аммиачная селитра, аммофоска, хлористый калий, аммофос. Такое различие объясняется двумя факторами. Удобрения имеют разный гранулометрический состав, а значит и удельную поверхность, что является причиной формирования оболочки различной толщины. Кроме того, при попадании на поверхность гранулы капель эмульсии поверхностный слой растворяется, разные удобрения оказывают неодинаковое влияние на процесс формирования пленки из эмульсии полимера.

Проведенные исследования показали, что при использовании в качестве капсулянта стиролакрилового полимера в виде водной дисперсии можно получать минеральные

удобрения с разной интенсивностью отдачи питательных веществ с учетом биологических требований сельскохозяйственных культур.

**Работа выполнена в лаборатории "Тепломассоперенос в химически реагирующих средах" НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Л.Н., Липин А.Г. Капсулирование минеральных удобрений во взвешенном слое: монография. Иваново: ИГХТУ, 2011. 140 с.
2. Брук М.А., Янушин Ф.С. Использование полимерных материалов для капсулирования минеральных удобрений // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.13. М.: ВИНТИ, 1980. с. 210-241.
3. Зайцев А.И., Сидоров В.Н., Бытев Д.О. Оборудование для нанесения оболочек на зернистые материалы. М., 1997. 272 с.
4. Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н. Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990. 192с.

Рукопись поступила в редакцию 08.06.2017

THE ENCAPSULATION OF GRANULES IN A POLYMER SHELLS AS A METHOD OF CREATION OF MINERAL FERTILIZERS WITH CONTROLLED SPEED OF LIBERATION OF NUTRIENTS

A. Lipin, V. Nebukin, A.Lipin

Experiments on encapsulation of industrially let out mineral fertilizers in polymer shells for the purpose of regulation of speed of liberation of nutrients are made. Encapsulation was carried out in the device with fluidized bed by of granules of laboratory scale by spraying into particles of a boiling layer of a dispersion of styrene-acrylic polymer. Samples of encapsulated fertilizers of five kinds are received: urea, ammonium nitrate, ammofoska, potassium chloride, ammophos. Experiments on dissolution of the encapsulated product are executed. Concentration of a solution was defined by refractometric method. Dependences of the kinetics of release of nutrients from encapsulated fertilizers are received at various relative weight of a cover. The conducted researches have shown, that it is possible to receive mineral fertilizers with different intensity of return of nutrients taking into account biological requirements of agricultural crops.

Key words: granule, fertilizer, encapsulating, polymer shell, fluidized bed.