

На правах рукописи

Кочетова Инна Маратовна

**Влияние структуры гранул
сложных NP, NP(S) и NPK-удобрений на
их физико-химические свойства**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в лаборатории отдела качества и стандартизации АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова» и на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Михайличенко Анатолий Игнатьевич,
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Макаренков Дмитрий Анатольевич,
ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», заместитель директора по науке

кандидат технических наук, доцент
Таран Юлия Александровна,
МИРЭА – Российский технологический университет, доцент кафедры процессов и аппаратов химических технологий им. Гельперина Н.И.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ)

Защита состоится 29 мая в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/271>.

Автореферат диссертации разослан _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

О.В. Яровая

Актуальность работы

Проблема сохранности качества минеральных удобрений, учитывая возрастающие объемы поставок российских удобрений в страны Европы, Южной Америки, Юго-Восточной Азии и сезонность применения в сельском хозяйстве, имеет на сегодняшний день огромное значение. Так, согласно распоряжению Правительства РФ от 29 марта 2018 г. «О плане мероприятий по развитию производства минеральных удобрений» объем производства минеральных удобрений к 2025 г. должен составить 28 млн. тонн в год, при этом планируемый объем экспорта – 21 млн. тонн в год. Многочисленные перевалки и длительная транспортировка, в том числе в условиях жаркого и влажного климата, делают вопрос сохранности потребительских свойств минеральных удобрений одним из ключевых для отрасли в целом. Потребительские свойства гранулированных минеральных удобрений – статическая прочность гранул, слеживаемость, пылимость – взаимосвязаны и зависят от химического состава и структуры гранул, которая во многом определяется технологическими параметрами процесса производства.

В настоящее время появились и стали доступными современные неразрушающие методы исследования структуры твердых тел, такие как рентгеновская микротомография и сканирующая электронная микроскопия. В работе представлены полученные с применением указанных методов результаты исследования структуры (т. е. общей пористости, внутренней и открытой пористости, распределения пор по размерам, размеров и распределения в объеме гранулы отдельных крупных пор и трещин) и распределения химических элементов в гранулах сложных фосфорсодержащих удобрений, а также их взаимосвязи с физико-химическими свойствами. Предложены пути улучшения потребительских свойств продукта за счет оптимизации технологических параметров процесса их производства.

Объект исследования: сложные фосфорсодержащие минеральные удобрения, полученные по схемам с барабанным гранулятором-сушилкой (БГС) и аммонизатором-гранулятором и сушильным барабаном (АГ-СБ).

Целью работы является исследование структуры гранул сложных фосфорсодержащих удобрений, а также поиск и разработка путей её совершенствования на стадии производства для улучшения физико-механических свойств готового продукта.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Анализ существующих и поиск новых методов исследования структуры гранул минеральных удобрений;

2. Поиск способов улучшения физико-химических характеристик продукта за счет совершенствования структуры гранул;
3. Исследование обменных реакций между компонентами гранул и их влияния на физико-химические характеристики сложных фосфорсодержащих удобрений;
4. Изучение влияния распределения влаги между компонентами гранул сложных удобрений на их статическую прочность и слеживаемость готового продукта.

Научная новизна работы:

1. С применением метода рентгеновской микротомографии впервые получены и обобщены экспериментальные данные о внутренней структуре гранул сложных минеральных удобрений, оценена пористость, характер распределения пор и компонентов гранул по объему;
2. С помощью неразрушающих методов контроля (рентгеновская микротомография, сканирующая электронная микроскопия - СЭМ) показано, что структура гранул и характер распределения пор удобрений, полученных по схемам с БГС и АГ-СБ, имеют принципиальные различия, что объясняется различием механизмов гранулообразования. Общая пористость гранул удобрений, полученных по схеме с БГС, составляет в среднем 4-6%, при этом поры в основном мелкие (диаметр до 20 мкм) и расположены группами в приповерхностном слое. Для гранул удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ, общая пористость в среднем составляет 1-3% и приходится в основном на одиночные крупные (диаметр до 100 мкм) поры;
3. Выявлено, что в гранулах NPK- и NP(S)-удобрений, производимых по схеме АГ-СБ с вводом сырьевых компонентов с потоком внешнего ретурна, кристаллы сульфата аммония и хлористого калия равномерно распределены в объеме фосфатной связующей, а имеющиеся в гранулах поры не связаны с их низкой смачиваемостью;
4. Установлено, что для сложных NPK-удобрений на основе фосфатов аммония, полученных с вводом сырьевых компонентов (KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) в кристаллическом виде с потоком внешнего ретурна, обменные реакции между компонентами гранул практически не протекают (в реакции, протекающие на границах кристаллов, вступает не более 2-3% масс. от общего количества компонентов);
5. Установлено, что пробоподготовка при проведении рентгенофазового анализа сложных солевых систем способствует протеканию конверсионных взаимодействий и искажает результаты количественного определения, в связи с чем со-

держание отдельных компонентов исследуемых образцов может быть завышено до 2,5-3 раз;

6. Выявлено, что на слеживаемость влияет не только среднее влагосодержание, но и процесс перераспределения влаги между гранулами. При одинаковом среднем влагосодержании ($W=1\%$) слеживаемость смеси сухого и влажного продукта до 5 раз выше, чем слеживаемость однородного по влаге продукта;
7. Установлено, что в сложных NPS и NPK-удобрениях, полученных с вводом сырьевых компонентов (KCl , $(NH_4)_2SO_4$) в кристаллическом виде с потоком внешнего ретурра, практически вся влага (не менее 80-90 %) приходится на фосфатную связующую часть гранулы и является определяющим фактором её прочности.

Практическая значимость работы

1. Для исследования структуры гранул и уточнения фазового состава минеральных удобрений предложено применять неразрушающие методы контроля – рентгеновскую микротомографию и сканирующую электронную микроскопию;
2. Для снижения влияния перераспределения влаги между гранулами разных фракций на слеживаемость продукта рекомендовано производить продукт с максимально однородным гранулометрическим составом (не менее 2 и не более 5 мм);
3. Разработаны рекомендации по улучшению потребительских свойств гранулированных минеральных удобрений за счет совершенствования структуры гранул. При производстве серосодержащих удобрений за счет увеличения смачиваемости элементной серы путем введения в технологический процесс высокоактивных ПАВ удалось снизить пористость гранул с 7,5% до 2,4-2,7% и обеспечить равномерное распределение серы по объему гранул;
4. Показано, что при производстве NP-и NPS-удобрений по схеме с обратной нейтрализацией имеющиеся в гранулах трещины и поры не ухудшают физико-механические характеристики продукта, что позволяет рекомендовать данную схему к применению и тем самым в ряде случаев увеличить производительность на 20-25%;
5. При производстве NPK-удобрений с добавкой карбамида во избежание термического разложения карбамида и разрушения вследствие этого структуры гранул следует вести сушку продукта в мягком режиме, температура продукта не должна превышать 90°C.

Положения, выносимые на защиту

1. Обобщенные экспериментальные данные, полученные с применением методов рентгеновской микротомографии и сканирующей электронной микроскопии, о структуре, пористости, а также характере распределения пор в гранулах сложных минеральных NP, NP(S) и NPK-удобрений, произведенных по технологическим схемам с БГС и АГ-СБ.
2. Влияние распределения влаги между компонентами гранул сложных NP и NPK-удобрений на статическую прочность.
3. Результаты исследования влияния обменных реакций между компонентами сложных NPK-удобрений на физико-механические свойства продукта.
4. Влияние процесса перераспределения влаги между гранулами на слеживаемость сложных NPK-удобрений на основе фосфатов аммония.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международном семинаре «Micro-CT User meeting» (Bruker) (Люксембург, 2016 г.); на Международной конференции Phosphates-2018 (Марокко, г. Марракеш, 2018 г.); Международном Техническом Симпозиуме IFA (Мадрид, 2018 г.), на научно-практических семинарах «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (Москва, 2014, 2015 г.); на международной конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот» (Москва, 2015 г.); на международной конференции «Наилучшие доступные технологии в отрасли минеральных удобрений: проблемы, реализация, перспективы» (Череповец 2017 г.), на 5-й международной конференции «Практическая микротомография» (Москва, 2018).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликованы 8 научных статей, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 116 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 103 наименования. Работа содержит 20 таблиц и иллюстрирована 57 рисунками.

Краткое содержание работы

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертации. Определены цели и задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значи-

мость, выделены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Описаны основные современные технологические схемы производства сложных фосфорсодержащих удобрений. Выделены технологические параметры, определяющие качество производимых удобрений – статическая прочность гранул, слеживаемость, пылимость. Рассмотрены современные методы анализа, позволяющие исследовать структуру гранул удобрений – рентгеновская микротомография и сканирующая электронная микроскопия. Сформулированы задачи исследования.

Во второй главе обоснован выбор марок фосфорсодержащих удобрений, взятых в качестве объектов исследования, описаны методы анализа, применяемые в работе.

Для исследования структуры гранул минеральных удобрений и определения их пористости впервые применен метод рентгеновской микротомографии. На примере образцов наиболее востребованных продуктов – NP-удобрения марки 12-52 (МАФ) и NPK-удобрения марки 15-15-15 – проведено сопоставление методов, традиционно применяемых для определения пористости твердых тел (гелиевой пикнометрии и ртутной порометрии), с методом микротомографии. Показано, что рентгеновская микротомография, несмотря на некоторые недостатки (длительность анализа и в связи с этим малая выборка, ограничение по разрешающей способности прибора), является наиболее информативным методом применительно к поставленным задачам. Важнейшим отличием данного метода является возможность за счет различия рентгеновской плотности солей, входящих в состав удобрения, визуализировать внутреннюю структуру гранул образцов без их разрушения, а также путем компьютерной обработки томографических данных с высокой точностью определять такие показатели, как общая пористость, внутренняя и открытая пористость, распределение пор по размерам, размеры отдельных крупных пор и трещин.

В третьей главе с применением методов рентгеновской микротомографии и СЭМ исследована структура гранул NP-, NP(S)- и NPK-удобрений наиболее востребованных на рынке марок, проведена оценка их пористости. Показано, что структура гранул и характер распределения в них пор для удобрений, полученных по схемам с БГС и АГ-СБ имеют принципиальные различия, что объясняется разными механизмами гранулообразования.

В аппарате БГС рост размеров гранул происходит за счет послойного нанесения жидкой пульпы на частицы ретурра и последующей сушки, в связи с чем в получаемых по данной схеме гранулах основная часть пор остаётся в приповерхностном

слое. Методом рентгеновской микротомографии определено, что общая пористость гранул исследованных образцов удобрений, полученных по схеме с БГС, составляет в среднем 4-6%, при этом подтверждается, что поры в основном располагаются в приповерхностном слое. На рисунке 1 представлено характерное томографическое сечение гранулы МАФ марки 12-52, полученной по схеме с БГС (разрешение съемки 3 мкм/пиксель).

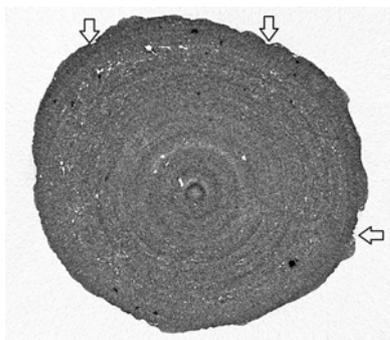


Рисунок 1 Томографическое сечение гранулы МАФ 12-52, полученной по схеме с БГС (поры обозначены белым цветом).

В таблице 1 приведены морфометрические показатели для гранул МАФ марки 12-52, рассчитанные путем компьютерной обработки данных томографического исследования (средние показатели для 5 гранул фракции 3,0-3,15 мм).

Таблица 1 Морфометрические показатели для гранул МАФ 12-52

Разрешение съемки, мкм/пиксель	3,0
Общий объем внутренних пор, мм ³	0,16
Внутренняя пористость, %	4,1±0,1
Общий объем пор, мм ³	0,19
Общая пористость, %	4,3±0,1

Исследование распределения пор по размерам позволило установить, что диаметр основной части пор (до 90%) для гранул удобрений, полученных по схеме с БГС, не превышает 20 мкм.

Исследование структуры гранул NP(S)+S-удобрения с элементной серой (марка 12-40-(5)+5), полученного по схеме БГС, методом рентгеновской микротомографии показало, что в грануле имеются крупные поры диаметром до 200-250 мкм, частично заполненные серой. Это связано с тем, что из-за низкой смачиваемости частицы серы при введении в фосфатную пульпу захватывают микропузырьки воздуха. Выявлено также, что сера локализуется преимущественно у поверхности гранул, что способствует её уносу в виде пыли на стадии гранулирования, рассева и охлаждения продукта. С целью повышения смачиваемости вводимой серы и улучшения за счет этого структуры гранул рекомендовано использование высокоактивных ПАВ. В качестве ПАВ может быть использован «Лапрол-ПД1», который успешно

применяется на ряде предприятий в качестве пеногасителя и не оказывает негативного влияния на процесс гранулирования. Подачу рекомендовано производить в систему абсорбции при дозировке 0,1-0,3% от массы вводимой серы. С помощью метода рентгеновской томографии установлено, что общая пористость гранул после применения ПАВ снизилась с 7,5 до 2,4-2,7%, распределение серы по объему гранул стало равномерным.

С применением неразрушающих методов был проведен сравнительный анализ структуры гранул и физико-механических свойств образцов моноаммонийфосфата (МАФ 12-52), полученного по схеме с одностадийной нейтрализацией ЭФК аммиаком в САИ и по схеме с обратной нейтрализацией. В гранулах образца, полученного по схеме с обратной нейтрализацией, присутствуют отдельные крупные трещины и поры диаметром до 100-150 мкм, общая пористость гранул несколько возрастает по сравнению с образцом, полученным по схеме с одностадийной нейтрализацией (с 4,1 до 5,8%). Это может быть обусловлено более низкой влажностью и более высокой вязкостью пульпы, поступающей в аппарат БГС в схеме с обратной нейтрализацией. Установлено, что в случае схемы с обратной нейтрализацией имеющиеся в гранулах продукта дефекты структуры (трещины и поры) не снижают статическую прочность гранул. Распределение основных элементов – азота, фосфора, серы – по объему гранул в обоих случаях равномерно. Все это позволяет рекомендовать данную схему к применению и тем самым в ряде случаев увеличить производительность процесса до 15-20%.

При производстве удобрений с применением схемы с АГ-СБ реакция аммонизации кислой пульпы протекает одновременно с гранулированием методом окатывания, в связи с чем в гранулах могут образовываться трещины и поры. С применением метода рентгеновской микротомографии установлено, что общая пористость для гранул с данным типом структуры в среднем составляет 1-3% и приходится в основном на одиночные внутренние замкнутые поры. На рисунке 2 приведено характерное томографическое сечение гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15, полученного по схеме с АГ-СБ (разрешение съемки 3 мкм/пиксель).

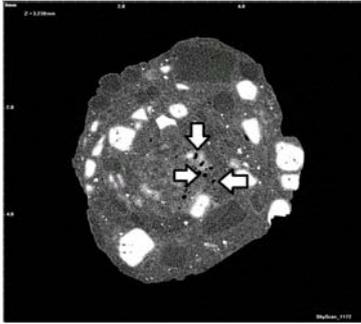


Рисунок 2 Томографическое сечение гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15. Кристаллы KCl белого цвета, кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ темно-серого цвета, поры в грануле черного цвета (обозначены стрелками)

В таблице 2 приведены морфометрические показатели для гранул NPK-удобрения марки 15-15-15, рассчитанные путем компьютерной обработки данных томографического исследования (средние значения для 5 гранул фракции 3,0-3,15 мм).

Таблица 2 Морфометрические показатели для гранул NPK-удобрения марки 15-15-15

Разрешение съемки, мкм/пиксель	3,0
Общий объем внутренних пор, мм ³	0,29
Внутренняя пористость, %	1,9±0,1
Общий объем пор, мм ³	0,30
Общая пористость, %	1,9±0,1

Исследовано распределение пор по размерам для гранулы NPK-удобрения, полученного по схеме с АГ-СБ. Показано, что более половины обнаруженных пор имеют диаметр менее 10 мкм, однако, в отличие от гранул удобрений, полученных по схеме с БГС, присутствует и значительная доля крупных пор диаметром до 100 мкм.

На основании данных, полученных с применением рентгеновской микротомографии, также установлено, что в гранулах NPK- и NP(S)-удобрений, производимых по схеме АГ-СБ, кристаллы сульфата аммония и хлористого калия распределены равномерно по объему фосфатной связующей части, а имеющиеся дефекты структуры не связаны с их низкой смачиваемостью.

С применением неразрушающих методов анализа исследована структура гранул NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой карбамида (1,4% масс.). У данной марки по сравнению со стандартной маркой NPK 15-15-15 наблюдается значительное снижение статической прочности гранул (с 6,3 до 3,8 МПа). Установлено, что в грануле присутствуют множественные крупные трещины и поры диаметром до 200-300 мкм (см. рис.3), общая пористость по данным рентгеновской микротомографии достигает 13-15% (для стандартной марки NPK 15-15-15 без добавки карбамида - 1,5-3%).

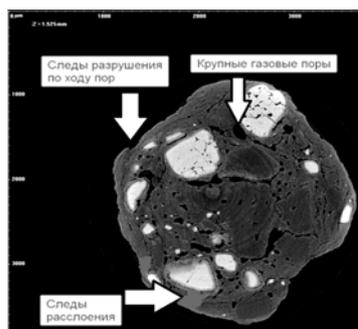


Рисунок 3 Томографический срез гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой карбамида

Появление крупных пор в данном случае обусловлено низкой термической стабильностью карбамида. Плавление карбамида начинается приблизительно при 132°C . В процессе гранулирования в АГ образуются крупные агломераты из налипшего на плава карбамида продукта, которые измельчаются в дробилках и вместе с ретуром вновь попадают в АГ. Многократное повторение этого цикла приводит к перегреву и термическому разложению карбамида с образованием газообразных продуктов реакции $-\text{CO}_2$ и NH_3 . Кроме того, в присутствии KCl в системе образуется двойная соль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, разлагающаяся при температуре выше 115°C . Выделяющиеся газообразные продукты разложения способствуют разрушению структуры гранул и образованию крупных пор. Исследование образцов NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой и без добавки карбамида методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) подтверждают данное предположение. На основе полученных данных рекомендовано вести сушку карбамидсодержащих удобрений в мягком режиме, температура продукта не должна превышать 90°C . Также целесообразно рассмотреть возможность введения карбамида в виде плава для более равномерного распределения в шихте и снижения количества крупных агломератов.

В четвертой главе с помощью неразрушающих методов анализа исследованы обменные реакции между компонентами сложных NPK-удобрений, и их влияние на потребительские свойства продукта. Согласно «диффузионному» механизму, слеживаемость сложных удобрений является результатом поверхностной диффузии в зону контакта гранул некоторых наиболее подвижных солей, например, NH_4Cl , образующегося в результате протекания обменных реакций между хлоридом калия и сульфатом или нитратом аммония. С помощью СЭМ и рентгеновской микротомографии установлено, что при производстве сложных удобрений на основе фосфатов аммония по схеме АГ-СБ с вводом сырьевых компонентов в поток ретура, кристаллы KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сохраняются в гранулах практически в неизменном виде (см. рис. 4), следов протекания конверсионных реакций не наблюдается. При этом обнаружено расхождение результатов рентгенофазового анализа (РФА) NPK-удобрений,

описанных в литературе и полученных экспериментально, с данными, полученными с помощью неразрушающих методов анализа. Согласно данным РФА, в NPK-удобрении марки 15-15-15 до 40% хлористого калия реагирует с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием NH_4Cl либо твердого раствора. На основании данных СЭМ, можно заключить, что обменные реакции в гранулах протекают в незначительной степени (в реакции вступает не более 2-3% от исходного количества компонентов) только на границах кристаллов. Оценка производилась для ряда образцов NPK-удобрений расчетным методом (рассчитывалось отношение площади зоны протекания обменных реакций на границе кристаллов к общей площади кристаллов, см. рис. 4).

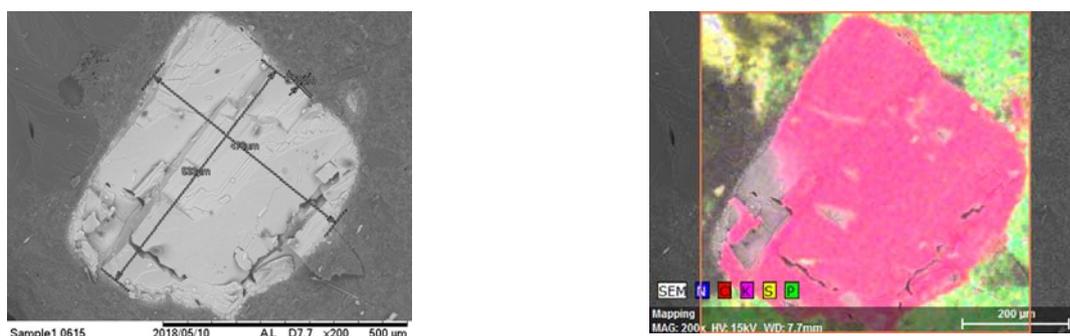


Рисунок 4 Микрофотография кристалла KCl на сколе гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 (увеличение $\times 500$) и распределение химических элементов

Указанное расхождение объясняется изменением фазового состава образцов на этапе пробоподготовки при проведении рентгенофазового анализа. При растирании частиц образца происходит их механоактивация, что ускоряет протекание обменных твердофазных реакций. С целью проверки этой гипотезы методом рентгенофазового анализа был определён состав модельных смесей KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ квалификации х.ч., приготовленных в соотношении 1:1 (по массе), растёртых совместно и по отдельности. Таким же образом была проанализирована смесь KCl с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и смесь KCl с NH_4NO_3 . В таблице 3 приведены результаты количественного анализа методом РФА смеси KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Таблица 3 Результаты рентгенофазового анализа модельных смесей KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Способ подготовки смеси	Фазовый состав	Содержание, % масс.
Компоненты растёрты по отдельности	KCl	49,1
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	48,2
	NH_4Cl	0,9
	$((\text{NH}_4)_{0,30}\text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	1,8
продолжение табл. 3		
Компоненты растёрты со-	KCl	23,7

ВМЕСТНО	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	46,7
	NH_4Cl	5,2
	$((\text{NH}_4)_{0,30},\text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	3,6
	$(\text{NH}_4,\text{K})\text{Cl}$	20,9

Во всех исследованных смесях при совместном растирании отмечается значительное увеличение содержания NH_4Cl и твёрдых растворов изоморфно-замещённого типа, что свидетельствует об ускорении протекания реакций в результате механического воздействия в процессе пробоподготовки. Таким образом, рентгенофазовый метод не позволяет достоверно определить количественный состав сложных солевых систем, склонных к протеканию обменных реакций (в том числе сложных минеральных удобрений). Дополнительно для анализа таких объектов целесообразно применять также неразрушающие методы контроля.

С целью получения более концентрированных по содержанию питательных компонентов марок в состав удобрения часто в качестве дополнительного азотсодержащего компонента вводят аммиачную селитру. Из практического опыта известно, что введение азота в нитратной форме значительно ухудшает потребительские свойства сложных удобрений. Для исследования влияния фазового состава сложных удобрений на их физико-механические характеристики был проведен сравнительный анализ NPK-удобрений с добавкой гранулированной аммиачной селитры (АС) при различной дозировке и с различными способами подачи аммиачной селитры:

- Образец 1 - марка 15-15-15 без $\text{N}_{\text{нитр}}$.
- Образец 2 - марка 15-15-15 с 0,1% $\text{N}_{\text{нитр}}$ (подача АС в поток ретура)
- Образец 3 - марка 15-15-15 с 0,1% $\text{N}_{\text{нитр}}$ (подача АС через систему абсорбции)
- Образец 4 - марка 16-16-16 с 0,4% нитратного азота (подача АС в поток ретура)

При исследовании сколов гранул образцов 3 и 4 с добавкой аммиачной селитры методом СЭМ было отмечено наличие характерных переходных областей вокруг кристаллов KCl , причем данный эффект более выражен для образца 4 с более высоким содержанием нитратного азота. Для образца 2 наличие подобных «размытых» границ кристаллов практически не наблюдается. Методом рентгенофлуоресцентного микроанализа определяли химический состав в точках на поверхности сколов гранул у границы кристалла хлорида калия для образцов 1 и 4, результаты представлены на рисунках 5-6. Видно, что в первом случае граница кристалла четко выражена, во втором - содержание калия, хлора и азота вблизи кристалла изменяется постепенно, граница

кристалла размыта. Это указывает на протекание обменных реакций по уравнениям:

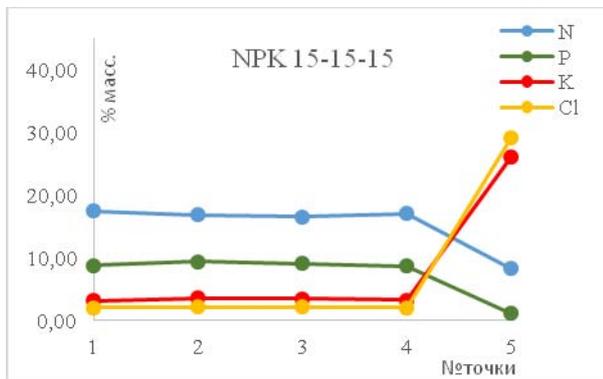
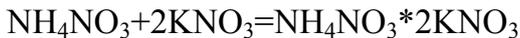
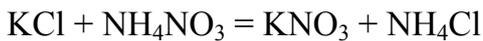


Рисунок 5 Химический состав в точках на поверхности скола гранулы образца 1

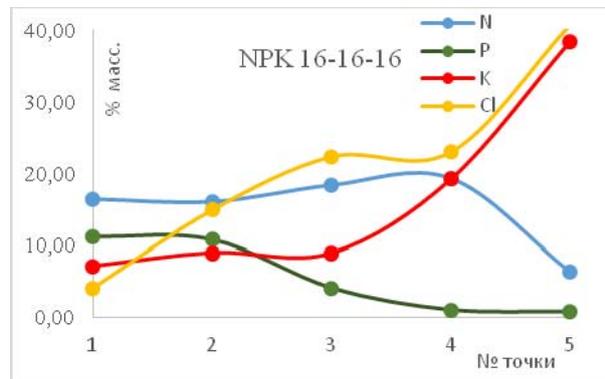


Рисунок 6 Химический состав в точках на поверхности скола гранулы образца 4

Для оценки влияния введения нитратного азота на потребительские свойства сложных минеральных удобрений определяли слеживаемость, статическую прочность и содержание влаги в исследуемых образцах. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 Результаты исследования физико-механических свойств образцов NPK-удобрений с различным содержанием нитратного азота

	Слеживаемость, Н	Статическая прочность, МПа	Содержание воды, % масс.
Образец 1	56	5,9±0,8	0,81±0,15
Образец 2	64	5,8±0,8	0,96±0,15
Образец 3	105	6,42±0,8	1,1±0,2
Образец 4	290	8,7±0,8	0,78±0,15

Видно, что слеживаемость возрастает от образца 1 к образцу 4. При одинаковом содержании $N_{\text{нитр.}}$ в образцах 2 и 3 слеживаемость определяется способом подачи аммиачной селитры: при вводе АС через систему абсорбции обменные реакции начнутся раньше и успевают пройти в большей степени, нежели при вводе в той же дозировке в сухом виде в поток ретурра (в этом случае сначала происходит её растворение в фосфатной части). В случае образца 4 с более высоким содержанием $N_{\text{нитр.}}$ слеживаемость возрастает более чем в 5 раз по сравнению с образцом 1 без нитратного азота. Повышение слеживаемости обусловлено снижением точки гигроскопичности солевой системы при введении нитрата аммония. Изотермы сорбции для исследуемых образцов, полученные с применением генератора изотерм сорбции WSA («Decagon»),

подтверждают данное предположение (для образца 1 гигроскопическая точка равна 66% отн. вл.в., для образца 4 – 59% отн. вл. в.).

Таким образом, установлено, что для сложных NPK-удобрений на основе фосфатов аммония с вводом сырьевых компонентов (KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) в кристаллическом виде с потоком ретура обменные реакции между компонентами гранул практически не протекают (в реакции, протекающие на границах кристаллов, вступает не более 2-3% масс. от общего количества компонентов). При введении в систему аммиачной селитры протекающие обменные реакции приводят к значительному изменению фазового состава и физико-механических характеристик продукта. Данное различие связано с тем, что в первом случае кристаллические KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ разделены в грануле достаточно инертным фосфатным связующим. При введении в процесс аммиачной селитры за счет высокой растворимости в системе NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - H_2O она равномерно распределяется в фосфатной части, инициируя обменные реакции с KCl.

В пятой главе исследовано влияние распределения влаги между компонентами гранул сложных NP и NPK-удобрений на статическую прочность гранул. Определение статической прочности осуществляли с применением анализатора текстуры TAXT Plus (Stable Microsystems). В таблице 5 представлены результаты определения статической прочности гранул NPK-удобрений марок 8-20-30 и 15-15-15 и диаммонийфосфата (ДАФ 18-46), произведенных по технологии с АГ, при различном содержании влаги и при различной скорости подачи нагрузки (1 мм/с и 0,01 мм/с).

Таблица 5 Средние значения статической прочности гранул (МПа) NPK-удобрений марок 8-20-30 и 15-15-15 и ДАФ 18-46 при различной влажности (W) и при различной скорости подачи нагрузки (V)

Влажность W, % масс.	Статическая прочность, МПа							
	высуш. до пост. массы при 62°C		1		3,5		6,5	
V, мм/с	1	0,01	1	0,01	1	0,01	1	0,01
NPK 8-20-30	5,5±0,8	6,0±0,8	4,7±0,8	4,9±0,8	2,2±0,8	1,6±0,8	0,4*	0,3*
NPK 15-15-15	5,5±0,8	6,8±1,8	5,8±0,8	6,5±1,8	3,9±0,8	2,6±0,8	1,1±0,8	0,9*
ДАФ 18-46	6,2±0,8	5,6±0,8	6,0±0,8	5,8±0,8	5,3±0,8	5,5±0,8	2,8±0,8	0,9*

*в указанном диапазоне измерений границы абсолютной погрешности не определены

Из приведенных данных видно, что при повышении влажности средняя прочность резко снижается. При этом зависимость статической прочности сложных NPK-удобрений (полученных с введением части сырьевых компонентов в сухом виде на

стадии гранулирования) от влажности имеет более выраженный характер, чем для NP-удобрений – при увеличении влажности продукта от 0 до 3,5% прочность гранул NPK-удобрения снижается на 60%, а прочность гранул ДАФ – лишь на 15%. Это объясняется сложной структурой гранул, состоящей из фосфатной связующей части и вводимых в нее компонентов. Вводимые с потоком ретур в АГ компоненты (сульфат аммония, хлорид калия, инертные добавки) имеют, как правило, достаточно совершенную, плотную и непористую кристаллическую структуру и практически не содержат в себе гигроскопической влаги (влажность вводимых $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KCl , как правило, не превышает 0,1-0,2%). Статическая прочность кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KCl в среднем составляет 15-20 МПа. Таким образом, до 80-90% влаги в продукте приходится только на фосфатную часть гранулы и является определяющим фактором ее прочности.

Анализ содержания воды в разных фракциях сложных удобрений спустя 3 часа после отбора готового продукта показывает, что содержание воды в гранулах фракции 4-5 мм до двух раз выше, чем в гранулах фракции 1-2 мм (см. табл. 6). По результатам повторного анализа спустя 24 часа после отбора проб, содержание воды в разных фракциях для всех исследованных продуктов усредняется. Из приведенных данных видно, что неравномерность распределения влаги по фракциям более выражена для сложных NPK и NPS-удобрений, чем для МАФ и ДАФ. Это также подтверждает предположение о повышенной влажности фосфатной части в гранулах сложных удобрений.

Таблица 6 Влажность гранулированных удобрений разных фракций спустя 3 часа после отбора продукта

Образец	Влажность (%)		
	фракция 1-2 мм	фракция 3-4 мм	фракция 4-5 мм
NPK 15-15-15	0,60±0,15	0,99±0,15	1,1±0,2
NPK 8-20-30	0,85±0,15	1,2±0,2	1,4±0,2
NP(S) 20-20(14)	0,41±0,15	0,72±0,15	0,80±0,15
ДАФ 18-46	0,87±0,15	0,99±0,15	1,1±0,15

Для оценки влияния процесса переноса влаги между гранулами на слеживаемость проведен сравнительный анализ образцов NPK-удобрения марки 8-20-30 и ДАФ, полученных по схеме с АГ-СБ, однородных по влагосодержанию, и смесей того же продукта с разным влагосодержанием. В таблице 7 приведены результаты определения слеживаемости образцов с влажностью 1 % и смесей высушенного до постоян-

ной массы продукта и продукта с влажностью 3% в соотношении 2:1 по массе (таким образом, средняя влажность смесей была одинакова и составляла приблизительно 1%).

Таблица 7 Слеживаемость образцов ДАФ и NPK-удобрения марки 8-20-30 с влажностью 1 % и смесей высушенного до постоянной массы продукта и продукта с влажностью 3% в соотношении 2:1 по массе

Образец	ДАФ (W=1%)	Смесь ДАФ сухого и влажного	NPK 8-20-30 (W=1%)	Смесь NPK 8-20-30 сухого и влажного
Слеж-ть, Н	0	477	187	498

На основе представленных данных можно сделать вывод, что процесс перераспределения влаги между гранулами в значительной степени влияет на слеживаемость. При одинаковом среднем влагосодержании (W=1%) слеживаемость смеси сухого и влажного продукта до 5 раз выше, чем слеживаемость однородного по влаге продукта. В результате диффузии насыщенного раствора между гранулами формируются фазовые контакты, что приводит к слеживанию продукта даже при удовлетворительном среднем значении влагосодержания. Во избежание этого следует обеспечить выпуск максимально однородного по гранулометрическому составу продукта (не менее 2 мм и не более 5 мм).

Выводы:

1. С применением метода рентгеновской микротомографии впервые получены и обобщены экспериментальные данные о внутренней структуре гранул сложных минеральных удобрений, оценена пористость, характер распределения пор и компонентов гранул по их объему.
2. С помощью неразрушающих методов контроля (рентгеновская микротомография, сканирующая электронная микроскопия) показано, что структура гранул и характер распределения пор удобрений, полученных по схемам с БГС и АГ-СБ, имеют принципиальные различия, что объясняется различием механизмов гранулообразования. Общая пористость гранул удобрений, полученных по схеме с БГС, составляет в среднем 4-6%, при этом поры в основном мелкие (диаметр не более 20 мкм) и расположены группами в приповерхностном слое. Для гранул удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ, общая пористость в среднем составляет 1-3% и приходится в основном на внутренние одиночные крупные (диаметром до 100 мкм) поры.
3. Выявлено, что в гранулах NPK- и NP(S)-удобрений, производимых по схеме АГ-СБ с вводом сырьевых компонентов в кристаллическом виде с потоком внешнего ретурра,

кристаллы сульфата аммония и хлористого калия равномерно распределены в объеме фосфатной связующей, и имеющиеся в грануле поры не связаны с их низкой смачиваемостью.

4. Установлено, что для сложных удобрений на основе фосфатов аммония с вводом сырьевых компонентов (KCl , $(NH_4)_2SO_4$) в кристаллическом виде в поток внешнего ретурна обменные реакции между компонентами гранул практически не протекают (в реакции, протекающие на границах кристаллов, вступает не более 2-3% масс. от общего количества компонентов).
5. Установлено, что пробоподготовка при проведении рентгенофазового анализа сложных солевых систем способствует протеканию конверсионных взаимодействий и искажает результаты количественного определения, в связи с чем содержание отдельных компонентов исследуемых образцов может быть завышено до 2,5-3 раз;
6. Выявлено, что на слеживаемость влияет не только среднее влагосодержание, но и процесс перераспределения влаги между гранулами. При одинаковом среднем влагосодержании ($W=1\%$) слеживаемость смеси сухого и влажного продукта до 5 раз выше, чем слеживаемость однородного по влаге продукта;
7. Установлено, что в сложных NPS и NPK-удобрениях практически вся влага (не менее 80-90 %) приходится на фосфатную связующую часть гранулы и является определяющим фактором её прочности. В связи с этим зависимость статической прочности сложных NPK- и NPS- удобрений (полученных с введением части сырьевых компонентов в сухом виде на стадии гранулирования) от влажности имеет более выраженный характер, чем для NP-удобрений;
8. Разработаны рекомендации по улучшению физико-химических свойств гранулированных удобрений за счет оптимизации технологических параметров процесса на стадии производства: для снижения влияния перераспределения влаги между гранулами разных фракций на слеживаемость продукта рекомендовано производить продукт с максимально однородным (не менее 2 мм и не более 5 мм) гранулометрическим составом; при производстве серосодержащих удобрений за счет увеличения смачиваемости элементной серы путем введения в технологический процесс высокоактивных ПАВ удалось снизить пористость гранул с 7,5% до 2,4-2,7%; при производстве NPK-удобрений с добавкой гранулированного карбамида для предотвращения его термического разложения рекомендовано вести сушку продукта в мягком режиме (температура продукта не должна превышать 90°C); показано, что при производстве NP-и NPS-удобрений по схеме с обратной нейтрализацией имеющиеся в

гранулах дефекты структуры не ухудшают физико-механические характеристики продукта, что позволяет рекомендовать данную схему к применению и тем самым в ряде случаев увеличить производительность на 15-20%.

Публикации по теме диссертации

1. Кочетова И.М., Соколов В.В., Михайличенко А. И., Бахвалов А.С., Бахвалова Е.В. Особенности определения фазового состава комплексных минеральных удобрений с применением неразрушающих методов анализа – микротомографии и электронной микроскопии // Химическая промышленность сегодня, №10, 2016
2. Кочетова И.М., Соколов В.В., Михайличенко А.И. Влияние структуры и влажности гранул сложных фосфорсодержащих удобрений на их физико-механические свойства //Химическая промышленность сегодня, № 3, 2017 г.
3. Investigation of the structure of mineral fertilizers granules by micro-CT. I. Kochetova, V. Sokolov, A. Mikhalichenko // Micro-CT User meeting (Bruker), 2016, Luxembourg
4. Кочетова И.М., Соколов В.В., Михайличенко А. И., Абросимов К. Н. Методы исследования структуры гранул минеральных удобрений // Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты. Материалы научно-практического семинара, НИУИФ, 2014 г., Москва.
5. Кочетова И.М., Соколов В.В., Михайличенко А. И. и др. Особенности определения фазового состава комплексных минеральных удобрений // Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты. Материалы научно-практического семинара, НИУИФ, 2015 г., Москва.
6. Кочетова И.М., Соколов В.В., Михайличенко А. И. Методы исследования структуры гранул минеральных удобрений // Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот. Материалы международной научно-практической конференции. НИУИФ, 2015 г., Москва
7. Кочетова И.М., Соколов В.В., Абросимов К.Н. Влияние структуры гранул минеральных удобрений на их физико-химические свойства // Международная научно-практическая конференция, посвященная 150-летию академика Д.Н. Прянишникова, 2015г. Москва.
8. Кочетова И.М., Соколов В.В., Абросимов К.Н. Исследование структуры гранул сложных минеральных удобрений с применением рентгеновской микротомографии // Практическая микротомография. 5-я международная конференция. Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2018 г., Москва.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева