

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель –

д.х.н., проф. Михайличенко А.И.

Москва – 2018

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1.....	9
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Основные современные технологические схемы производства сложных фосфорсодержащих удобрений	9
1.2. Производство NP/NPS-удобрения по схеме с использованием барабанного гранулятора-сушилki.....	10
1.3. Производство NP/NPS/NPK-удобрений по схеме TP — АГ — СБ	13
1.4. Основные физико-химические и структурно-механические свойства гранулированных минеральных удобрений и факторы, определяющие их.	15
1.5. Структура гранул минеральных удобрений и методы её исследования.	29
1.6. Обоснование целей и задач работы	37
ГЛАВА 2.....	38
2.1. Объект исследования	38
2.2 Методы исследования	38
2.3 Выбор метода исследования структуры и пористости гранул минеральных удобрений.....	42
ГЛАВА 3.....	48
Влияние технологических параметров производства сложных минеральных удобрений на структуру гранул и физико-механические свойства продукта.	48
3.1. Исследование структуры гранул удобрений, произведенных по схеме с БГС	48
3.2. Исследование гранул удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ.....	55
3.3 Исследование влияния структуры гранул на их статическую прочность.....	61
Заключение.....	67
ГЛАВА 4.....	69

Влияние фазового состава сложных удобрений на их физико-механические свойства	69
Заключение.....	90
ГЛАВА 5.....	91
Влияние распределения влаги между компонентами гранул сложных NP и NPK-удобрений на их статическую прочность	91
Заключение.....	102
ВЫВОДЫ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Производство минеральных удобрений – одна из ключевых отраслей российского химического комплекса, традиционно занимающая лидирующие места в углеводородном несырьевом экспорте [1]. Российские производители в полном объеме обеспечены основным сырьем для производства всех видов минеральных удобрений, таким как апатитовый концентрат, природный газ, сера и хлористый калий. С 2000-х годов в РФ отмечается рост объема производства минеральных удобрений. На сегодняшний день в Российской Федерации имеются мощности по производству около 23 млн т минеральных удобрений (в пересчете на 100 % питательных веществ) [2, 3, 4]. Согласно распоряжению Правительства РФ от 29 марта 2018 г. «О плане мероприятий по развитию производства минеральных удобрений» к 2025 г. объем производства минеральных удобрений должен составить 28 млн. тонн в год. На внешние рынки при этом поставляется более 70% выпускаемых в стране минеральных удобрений.

Вместе с этим в ближайшем будущем ожидается ужесточение конкуренции на мировых рынках в связи с запуском новых мощностей в странах Персидского залива и Северной Африки, цены на газ в которых в 2-3 раза ниже, чем в РФ, а сами предприятия расположены вблизи экспортных портов, что минимизирует логистические затраты [2, 3]. По этой причине улучшение качества экспортируемых удобрений является обязательным условием наращивания экспортного потенциала и важным фактором сохранения конкурентоспособности российских производителей.

Таким образом, проблема сохранности качества минеральных удобрений во время многочисленных перевалок и длительных транспортировок является одной из ключевых для отрасли в целом. Кроме того, за счет улучшения физико-химических свойств минеральных удобрений возможно значительно повысить эффективность их применения и избежать потерь на стадии внесения [5].

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. Применение данных методов позволяет детально исследовать структуру и распределение химических элементов в гранулах сложных фосфорсодержащих удобрений, а также их взаимосвязь с физико-химическими свойствами. С учетом вышеизложенного и на основании проведенного литературного обзора были сформулированы цель и задачи настоящей диссертационной работы.

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 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 ретура, 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 , $(NH_4)_2SO_4$) в кристаллическом виде с потоком внешнего 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);
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, полученных с вводом сырьевых компонентов в кристаллическом виде с потоком внешнего ретура 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 сложных 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 мм 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%;
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» (Люксембург, 2016 г.); на Международной конференции Phosphates-2018 (Марокко, г. Марракеш, 2018 г.); Международном Техническом Симпозиуме IFA (Мадрид, 2018 г.), на ежегодных научно-практических семинарах «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (Москва, 2014, 2015 г.); на международной научно-практической 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 Международной научной конференции «Практическая микротомография» (Москва, 2018 г.).

Публикации

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

Автор выражает благодарность начальнику отдела качества и стандартизации АО «НИУИФ» к. т. н. Соколову В.В. за помощь в работе над диссертацией, а также ведущему инженеру аналитической лаборатории УКК АО «Апатит» Соколовой А.С., старшему научному сотруднику Почвенного института им. Докучаева Абросимову К.Н. и коллективу отдела качества и стандартизации АО «НИУИФ» – за содействие в проведении исследований.

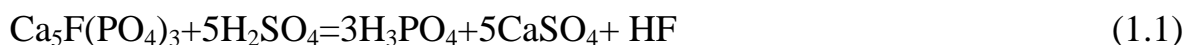
ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные современные технологические схемы производства сложных фосфорсодержащих удобрений

Ассортимент выпускаемых в РФ минеральных удобрений на сегодняшний день меняется в пользу комплексных NP, NP(S) и NPK –удобрений, что отвечает современным потребительским предпочтениям. [6, 7, 8]. Сложные удобрения, как правило, более концентрированы и требуют меньших затрат при транспортировке, хранении и внесении по сравнению с однокомпонентными удобрениями.

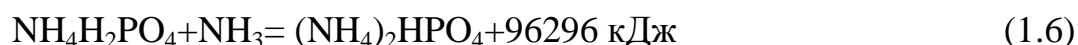
При производстве сложных минеральных удобрений в настоящее время используются в основном сернокислотный и азотнокислотный способ переработки фосфатного сырья, в основе которых лежат реакции 1.1-1.2 [9]:



Комплексные удобрения на основе азотнокислотной переработки фосфатного сырья производят ПАО «Акрон» (Великий Новгород), ПАО «Дорогобуж», ОАО «Минудобрения» (Россошь). Поскольку продукты, полученные на основе этой технологии, не рассматриваются в данной работе, останавливаться на её подробном описании нецелесообразно.

Основными сырьевыми компонентами для получения удобрений на основе сернокислотной переработки фосфатного сырья являются ЭФК (экстракционная фосфорная кислота), аммиак, хлористый калий (при получении NPK-удобрений). Также могут быть использованы серная кислота, сульфат аммония, раствор нитрата аммония, карбамид, сера, фосфогипс, конверсионный мел, магнийсодержащее сырье, поташ, сода, микроэлементные добавки, граншлак и др. [2].

Сущность производства сложных NP-удобрений на основе фосфорной кислоты заключается в её нейтрализации аммиаком (по реакциям 1.5-1.6) [7]:



В случае производства NP(S)- и NPK-удобрений в полученные фосфаты аммония добавляют хлорид калия, сульфат и нитрат аммония и другие сырьевые компоненты.

Процесс производства комплексных удобрений также включают стадии удаления влаги, гранулирования, классификации, охлаждения и поверхностного кондиционирования гранул. Применяемые технологические схемы различаются, в основном, способом удаления воды и способом аммонизации фосфорной кислоты на разных стадиях процесса [7-10].

На сегодняшний день в производстве удобрений наиболее широко применяются три основные схемы производства гранулированного продукта: с аппаратом БГС (барабанный гранулятор-сушилка) – при использовании ЭФК с низкой концентрацией (20-30%), схема с АГ-СБ (аммонизатор-гранулятор и сушильный барабан) – при использовании концентрированной ЭФК (до 54% P_2O_5), а также схемы с грануляционной башней.

В основе указанных схем лежат, соответственно, следующие методы гранулирования:

- распыливания (диспергирования) пульпы на поверхность частиц падающего слоя с одновременной сушкой продукта до требуемой влажности;
- окатывания;
- гранулирование из расплавов с кристаллизацией в твердые гранулы в процессе свободного падения в восходящем потоке охлаждающего воздуха [2].

В работе в качестве объектов исследования выбраны сложные фосфорсодержащие удобрения, полученные с применением технологических схем с БГС и АГ-СБ. Ниже приведено краткое описание указанных способов производства.

1.2. Производство NP/NPS-удобрения по схеме с использованием барабанного гранулятора-сушилки

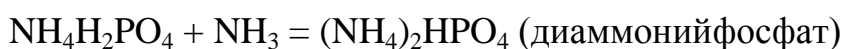
В РФ NP/NPS-удобрения по схеме с использованием барабанного гранулятора-сушилки (БГС) производят АО «Апатит»; ООО «ПГ Фосфорит»; ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»; ООО «Титановые инвестиции» (г. Армянск) [2].

Применяются различные варианты схемы с БГС:

- САИ (скоростной аммонизатор-испаритель)-БГС;
- САИ-ТР (трубчатый реактор)-БГС с предварительной упаркой и без упарки аммонизированных пульп;
- ТР-БГС.

В некоторых схемах САИ может быть заменен на каскад емкостных нейтрализаторов-смесителей, оборудованных перемешивающими устройствами.

Процесс основан на нейтрализации смеси ЭФК, серной кислоты и абсорбционных сточных вод аммиаком и описывается следующими реакциями:



Моноаммонийфосфат получают при мольном отношении (МО) $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равном 1 (это соответствует нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком до pH 3,80). Диаммонийфосфат получают при мольном отношении, равном 2.

Принцип процесса гранулирования заключается в том, что при вращении БГС в зоне загрузки создается завеса из ретура (т.е. возвращаемой в процесс сухой мелкой фракцией готового продукта), на которую напыляется пульпа, при этом мелкие частицы ретура укрупняются, окатываются и подсушиваются [2,6,7].

Подпроцессы

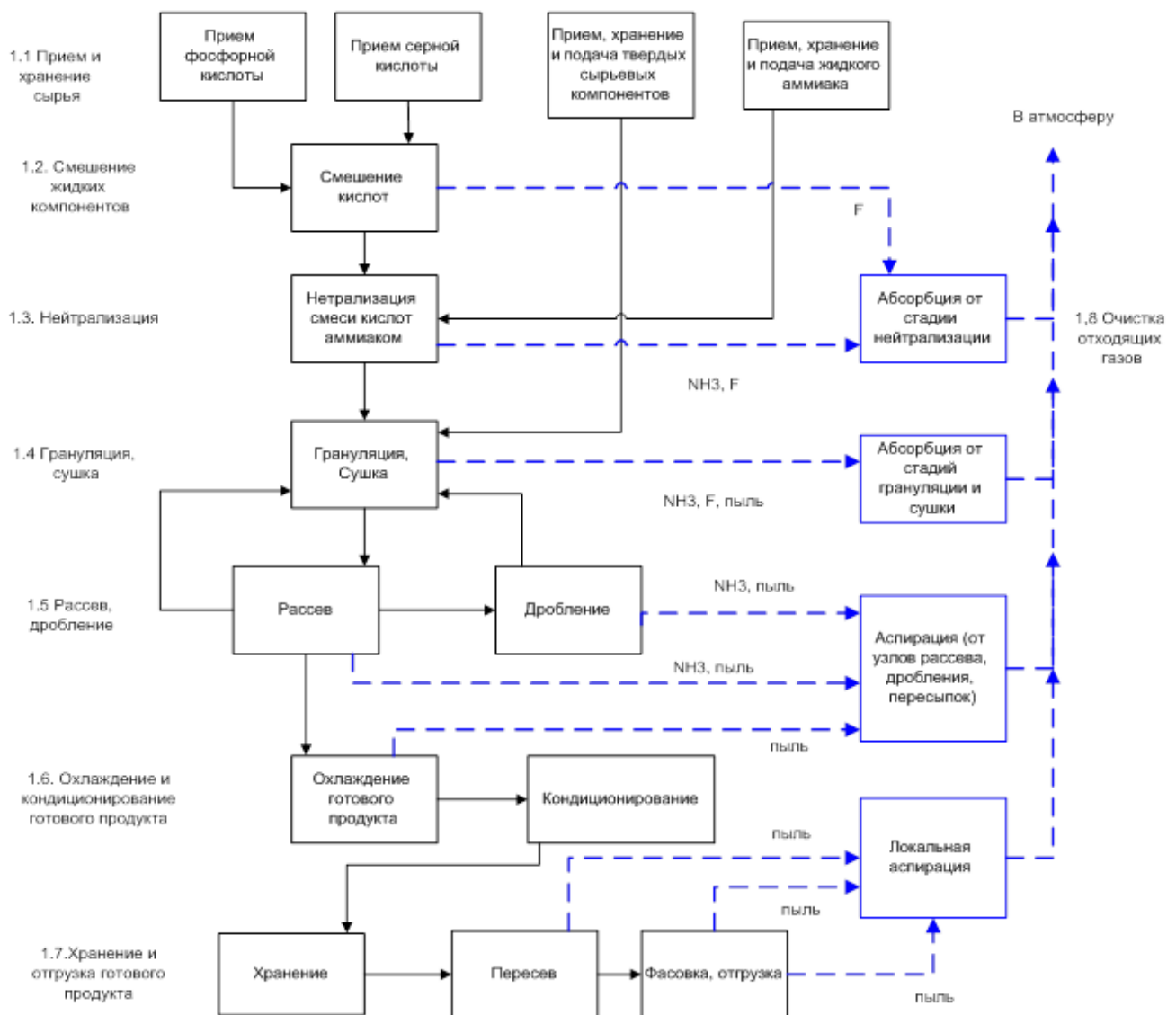


Рисунок 1.1 Схема производства удобрений с использованием аппаратов САИ-БГС/САИ-ТР-БГС/ТР-БГС [2]

При использовании неупаренной (разбавленной) ЭФК на некоторых производствах применяется дополнительная стадия упарки аммофосных пульп в выпарных аппаратах, установленных после аппаратов САИ (схема представлена на рис.1.2).

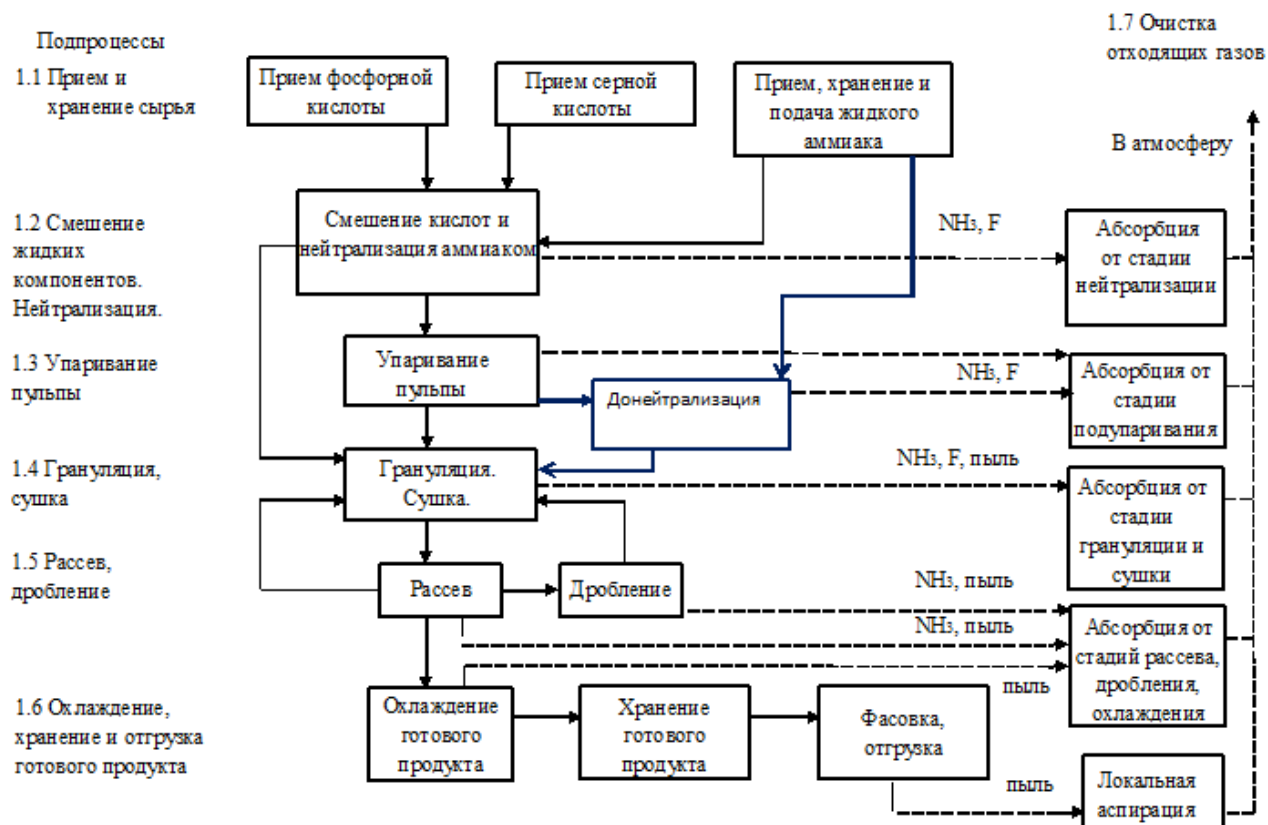


Рисунок 1.2 Схема производства удобрений по схеме с БГС с упаркой аммофосных пульп [2]

1.3. Производство NP/NPS/NPK-удобрений по схеме TP-AG-СБ

В настоящее время России NP/NPS/NPK-удобрения по схеме TP-AG-СБ производят АО «Апатит» (г. Череповец); ООО «ЕвроХим - Белореченские минудобрения» (г. Белореченск); АО «Мелеузовские минеральные удобрения» (г. Мелеуз) [2].

Сущность производства получения минеральных удобрений заключается в нейтрализации смеси фосфорной, серной (при необходимости) кислот и абсорбционных сточных вод, аммиаком в трубчатых смесителях-нейтрализаторах с получением пульпы фосфатов аммония, последующей доаммонизацией и гранулированием в АГ с использованием внешнего ретурра, сушкой в СБ, классификацией гранул, охлаждением и кондиционированием готового продукта. При производстве NPK-удобрений через ретурный цикл осуществляется подача хлористого калия, сульфата аммония, инертных добавок, микроэлементов в зависимости от типа выпускаемого продукта [2, 7-10].

Схема производства NP/NPS/NPK-удобрений с использованием аппаратов ТР-АГ-СБ приведена на рисунке 1.3.

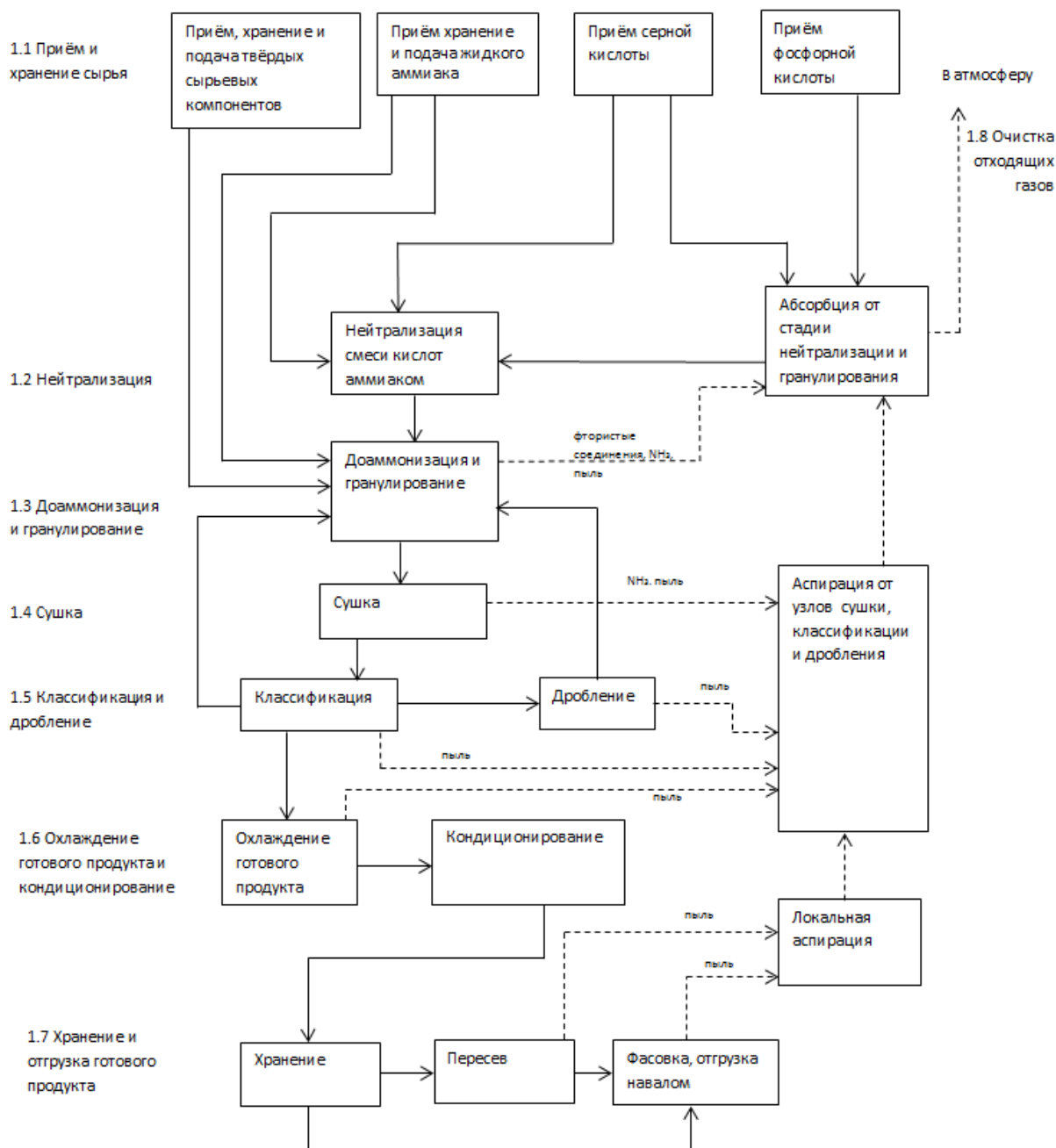


Рисунок 1.3 Схема производства NP/NPS/NPK-удобрений с использованием аппаратов ТР-АГ-СБ [2]

1.4. Основные физико-химические и структурно-механические свойства гранулированных минеральных удобрений и факторы, определяющие их.

К наиболее важным потребительским свойствам минеральных удобрений относят, помимо содержания питательных веществ, такие показатели как слеживаемость, прочность и истираемость гранул, пылимость, гранулометрический (фракционный) состав. Эти характеристики зависят, в свою очередь, от многих факторов – как внутренних (относящихся к свойствам компонентов удобрений, способу и параметрам процесса производства), так и внешних (условия окружающей среды, в которых удобрение находится при транспортировании, перевалках и хранении) [6-7, 11-12].

Прочность гранул включает в себя три показателя: статическую прочность P_C , динамическую прочность P_D и прочность на истирание P_I (истираемость).

Статическая прочность P_C определяется усилием разрушения гранул под действием одноосного сжатия при достаточно медленном наращивании внешнего усилия (так, чтобы возникающие напряжения могли релаксироваться за счет пластических деформаций) [12]. Принцип метода определения статической прочности заключается в измерении силы, необходимой для разрушения от 20 до 100 гранул определенной фракции при одноосном сжатии между двумя параллельными плоскостями. Для количественного определения статической прочности гранул удобрений применяют различные устройства [11, 12, 14-16]. В РФ разработан и на сегодняшний день наиболее широко используется измеритель прочности гранул ИПГ-1М [13, 14], позволяющий определять максимальное усилие разрушения гранулы. Применяются также более современные приборы для анализа структурно-механических характеристик твердых тел (например, испытательные машины INSTRON (США), анализаторы текстуры TA.XTplus (Stable Microsystems, Великобритания), анализатор статической прочности гранул ACAR (AMT-Systems, Финляндия)), позволяющие регистрировать первое значительное падение усилия на диаграмме сжатия, которое соответствует потере сплошности гранулы [15].

Показатель статической прочности позволяет прогнозировать, какая часть гранул продукта может быть разрушена под воздействием массы верхних слоёв при хранении [17].

Динамическая прочность P_d гранул характеризует их поведение под воздействием ударных нагрузок и определяется долей разрушенных гранул при их ударе о твердую поверхность с определённой силой [12, 16, 18].

Истираемость гранул определяется как доля порошковидной фракции, которая образуется в результате трения во вращающемся барабане и применяется для оценки потерь продукта при перевалках, внесении и др. [12, 16]. Истираемость гранул во многом определяется морфологией их поверхности, сферичностью и прочностью приповерхностного слоя.

Таким образом, все три показателя прочности в совокупности характеризуют способность гранул минеральных удобрений сохранять форму и размеры под воздействием внешних сил. Потери продукта в результате дробления и истирания при транспортировке, перевалках и хранении могут достигать 7% [19].

В работах [12, 14] показано, что статическая прочность P_c является более чувствительным показателем (по сравнению с P_d и $P_{и}$) и наиболее полно отражает изменения физико-механических свойств гранул в зависимости от влажности. В настоящий момент в РФ из трех показателей прочности гранул только статическая прочность относится к нормируемым показателям и указывается в сертификате качества на удобрения [20].

Статическая прочность гранул зависит, в первую очередь, от метода и параметров процесса гранулирования, химического состава и влажности продукта.

Влияние влажности на прочность гранул минеральных удобрений рассмотрено во многих работах [12, 21-25]. Для всех исследованных образцов удобрений (аммофос, ДАФ, NPK-удобрения различных марок) отмечается резкое снижение статической прочности гранул при влажности свыше 2-3%. Это связано, очевидно, с растворением части твердофазных контактов и образованием вместо них жидкофазных [12, 23]. Кроме того, в работе [22] было показано, что при увлажнении образцов и последующем их подсушивании до исходного значения влажности статическая прочность необратимо снижается практически вдвое. Это, вероятно, также можно объяснить разрушением части контактов в гранулах при растворении и последующей кристаллизации в результате процессов сорбции и десорбции влаги.

Практический опыт показывает, что гранулы удобрений, полученные с применением схемы с БГС, как правило, имеют более высокую статическую прочность, чем аналогичные марки, полученные по схеме с АГ-СБ или приллированем в грануляционной башне. В ряде работ [25-28] отмечается зависимость прочности гранул продукта от циклического изменения условий гранулирования в аппарате БГС – температуры газов на входе и выходе из барабана, расхода ретур и гранулометрического состава продукта. Проведенный анализ параметров работы БГС позволил выявить, что процесс гранулирования протекает в циклическом режиме с продолжительностью цикла 8-14 часов, при этом за время цикла около трети готового продукта содержит значительную часть (до 20%) пластичных гранул с повышенной влажностью и низкой статической прочностью и за счет этого имеет тенденцию к слеживанию. По результатам исследования авторами предложены мероприятия по стабилизации процесса гранулирования.

Под *слёживаемостью* понимают потерю сыпучести гранулированных и порошкообразных (дисперсных) материалов и их переход в комкообразное и монолитное состояние вследствие образования фазовых контактов [12].

Слёживаемость является одним из важнейших показателей качества гранулированных минеральных удобрений и порошкообразных неорганических солей. Слежавшаяся партия продукта полностью теряет свои потребительские свойства. В связи с этим определение влияния различных факторов на слёживаемость и разработка решений для её снижения является одной из ключевых проблем отрасли.

Факторы, определяющие слёживаемость минеральных удобрений, можно условно разделить на две группы: обусловленные физико-химическими свойствами самого продукта (химический состав удобрения, влажность, гигроскопичность, прочность и структура гранул, гранулометрический состав продукта) и обусловленные внешними условиями (температура и влажность окружающей среды, продолжительность хранения и др.) [11]. Влияние перечисленных факторов на слёживаемость удобрений исследовалось в многочисленных работах [11, 12, 29-38].

В первую очередь для понимания закономерностей влияния указанных факторов необходимо рассмотреть механизм процесса слеживания. Наиболее распростра-

ненной теорией, объясняющей образование фазовых контактов в зернистом материале, на сегодняшний день является «кристаллизационная» теория. В соответствии с ней на поверхности зерен удобрений образуется жидкая пленка насыщенного раствора и мениски в зоне соприкосновения гранул [9]. При изменении условий окружающей среды (температура, относительная влажность) в результате пересыщения раствора из него могут выпадать кристаллы, формирующие фазовые контакты между гранулами [9, 39].

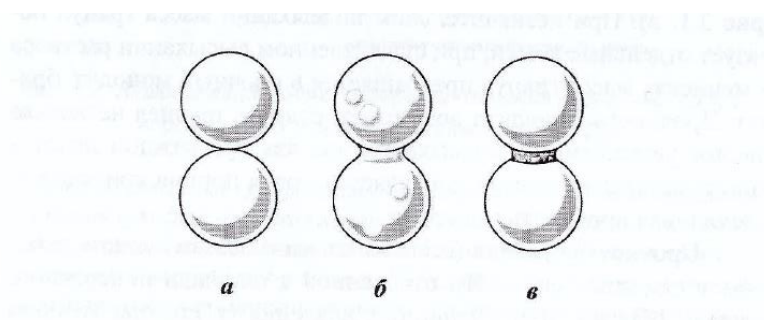


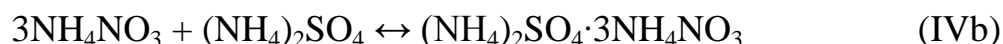
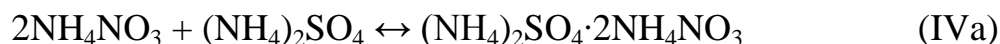
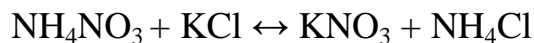
Рисунок 1.4 Формирование кристаллического мостика между частицами вещества в цикле увлажнение-подсыхание [39]

а – сухие гранулы; б – увлажненные гранулы; в – подсохшие гранулы, образование кристаллического мостика между гранулами

В работе [12] предложен другой механизм образования фазовых контактов (так называемый «диффузионный» механизм слеживаемости), согласно которому фазовые контакты формируются в результате процесса самодиффузии солей на поверхности зерен. Таким образом, по мнению автора, слеживаемость является результатом поверхностной диффузии некоторых наиболее подвижных солей (например, NH_4Cl , NH_4NO_3 , имеющих высокое значение коэффициента поверхностной диффузии) в зону контактов гранул.

Следует отметить, что в рамках обеих теорий важнейшим фактором, определяющим склонность удобрения к слеживанию, является его химический и фазовый состав, который определяет гигроскопические свойства продукта. Многокомпонентные удобрения представляют собой сложные солевые системы. Химические взаимодействия между их компонентами могут приводить к значительному изменению фазового состава и физико-химических свойств системы в целом.

В ряде работ [31, 32, 34, 40-43] исследовано протекание обменных реакций в системах, основой которых являются фосфаты аммония, нитрат аммония, сульфат аммония и хлорид калия. Описано протекании следующих реакций:



В работе [32] с применением рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентного микроанализа было установлено, что на поверхности гранул нитратсодержащих NPK-удобрений присутствует NH_4Cl , который образуется в результате реакций I и II. Предполагается, что образующийся в объеме гранул NH_4Cl в виде насыщенного раствора перемещается к её поверхности и образует фазовые контакты в местах контакта гранул, что и приводит к слёживаемости NPK-удобрений. Подобные исследования приведены в работе [34]. На основе микрофотографий гранул NPK-удобрений различных марок авторы предполагают наличие на их поверхности хлористого аммония и делают вывод о его основной роли в процессе слеживания.

В работах [41,42] высказано предположение, что предел замещения ионов аммония на калий в дигидрофосфатной части твердых растворов не превышает 5-10 % отн., и полностью отсутствует в гидрофосфатной части $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Замещение ионов аммония на ионы калия по реакции (II) с образованием твердых растворов состава $[(\text{NH}_4)_{1-x/2}\text{K}_{x/2}]_2\text{SO}_4$ достигает в различных марках NPK-удобрений 20-30%, при этом происходит соответствующее уменьшение количества исходного KCl и увеличение количества образовавшегося NH_4Cl .

Таблица 1.1 Фазовый состав образцов удобрений марок NPK 8:24:24, 10:20:20, 15:15:15 (масс.%) [41]

№	Химическое соединение	Марка 8:24:24 содержание	Марка 10:20:20 содержание	Марка 15:15:15 содержание
1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	28,08	16,02	2,19
2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,46	18,81	25,1
3	KCL	25,0	26,0	15,0
4	K_2SO_4	15,2	5,89	11,18
5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,9	13,06	35,66
6	NH_4CL	9,35	3,63	6,87
7	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-	9,24	-
8	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-	1,74	-
9	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,3	-	1,1
10	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,64	-	0,68
11	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,74	0,68	0,4
12	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,94	3,35	0,37
13	K_2SiF_6	0,52	0,52	0,35
14	SiO_2	0,60	-	0,10
15	H_2O	0,77	0,56	0,5
16	Конд. добавка	0,5	0,5	0,5
Итого		100	100	100

* - твердый раствор состава $[\text{K}_{0,8}(\text{NH}_4)_{0,2}]\text{SO}_4$

** - твердый раствор состава $[\text{K}_{0,3}(\text{NH}_4)_{0,7}]\text{SO}_4$

*** - твердый раствор состава $[\text{K}_{0,2}(\text{NH}_4)_{0,8}]\text{SO}_4$

Степень и характер протекания указанных химических реакций во многом зависят от способа ввода сырьевых компонентов удобрения, их фракционного состава, влажности продукта. Например, введение сульфата аммония в процесс посредством нейтрализации серной кислоты аммиаком способствует более полному протеканию реакции (II) по сравнению с введением сульфата аммония в кристаллическом виде. Кроме того, было установлено [44], что при увеличении размеров кристаллов вводимого в плав нитратсодержащих удобрений сульфата аммония слеживаемость готового продукта снижается. Это объясняется снижением удельной поверхности кристаллов, и, следовательно, снижением степени протекания реакций (IVa) и (IVb).

Известно также о положительном влиянии структурообразующих добавок на физико-химические свойства продукта. В работе [45] исследовано влияние соединений магния на прочность и слеживаемость ДАФ. Это объясняется образованием хорошо закристаллизованных сложных фторфосфатов магния, железа, алюминия и аммония $\text{Mg}_n(\text{Fe,Al})(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{2n+1}$, которые служат затравкой и способствуют образованию более однородных гранул с прочной мелкокристаллической структурой.

рой (см. рис. 1.5). Это способствует снижению объёмной и поверхностной диффузии воды и растворимых в ней солей в грануле и, следовательно, снижению слеживаемости продукта (см. рис. 1.5) [45].

Положительное влияние магнийсодержащих добавок на слеживаемость отмечается также и для различных видов удобрений на основе нитрата аммония [44, 46].

В работах [47-48] исследовано влияние различных структурообразующих добавок (CuSO_4 , H_3BO_3 , MgSO_4 , кремнийсодержащих соединений) на физико-химические свойства нитроаммофоски и аммиачной селитры.

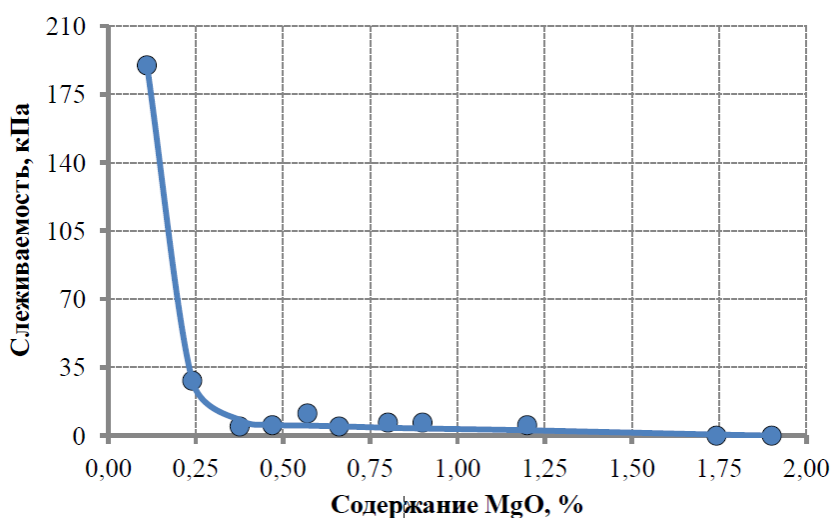


Рисунок 1.5 Зависимость слеживаемости ДАФ от содержания MgO в удобрении [45]

Некоторые примеси, присутствующие в составе фосфорных удобрений, наоборот, негативно влияют на структуру гранул и слеживаемость продукта. В работе [45] было показано, что в присутствии фтора слеживаемость ДАФ возрастает (см. рисунок 1.6). Это объясняется образованием аморфных соединений фтора ($\text{NH}_4(\text{Fe,Al})\text{HPO}_4\text{F}_2$), негативно влияющих на процессы структурообразования и кристаллизации, и способствующих образованию более рыхлой и пористой структуры гранул.

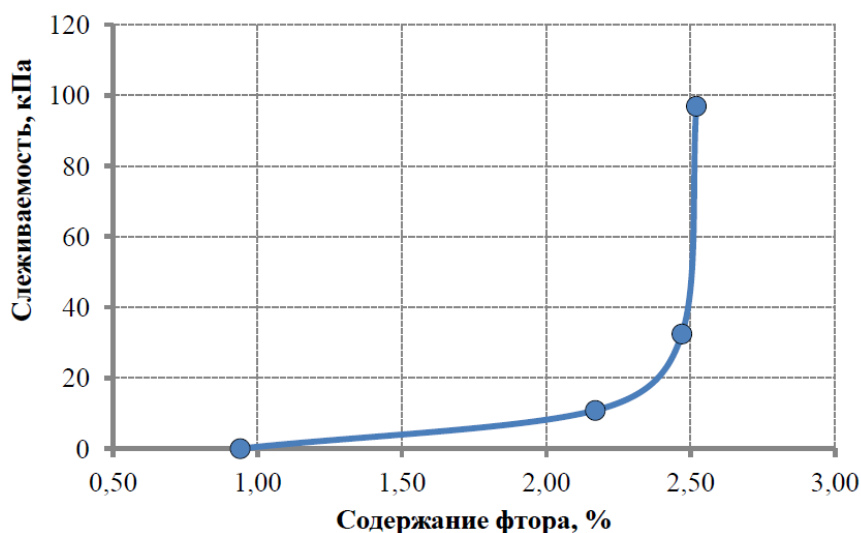


Рисунок 1.6 Зависимость слеживаемости ДАФ (при увеличении влажности до 2 %), полученного в производственных условиях, от содержания фтора [45]

Гигроскопичность компонентов минеральных удобрений, то есть их свойство самопроизвольно поглощать влагу из окружающей среды, также является одним из главных факторов, влияющих на слеживаемость продукта. При этом гигроскопичность смеси может быть выше гигроскопичности индивидуальных соединений. Одним из показателей гигроскопичности минеральных удобрений является гигроскопическая точка (или CRH-critical relative humidity – критическая относительная влажность, КОВ), которая характеризует такое значение относительной влажности воздуха над образцом, выше которой он начинает интенсивно поглощать влагу [11, 16, 39]. Иногда гигроскопическую точку определяют как величину относительной влажности воздуха, при которой вещество не увлажняется и не подсыхает [49].

Взаимосвязь между гигроскопичностью и слёживаемостью была подробно рассмотрена в работе [39]. Слеживаемость, согласно «кристаллизационному» механизму, наблюдается при подсыхании увлажненного вещества и особенно усиливается вследствие колебаний относительной влажности окружающей среды, которые вызывают циклы увлажнения-подсыхания. В зависимости от того, каково значение гигроскопической точки продукта и на какую область оно приходится (в средней полосе России колебания относительной влажности составляют приблизительно 40-90%), продукт будет иметь склонность к слеживанию (см. рис.1.7). Следует также

учитывать, что наличие примесей значительно влияет на гигроскопическую точку и вид изотермы сорбции влаги продуктом. На основе этого целесообразно подбирать гигроскопичные добавки, снижающие КОВ продукта ниже 40% - в этом случае в условиях меняющихся условий окружающей среды удобрение не будет слеживаться (см. рис. 1.7 –б).

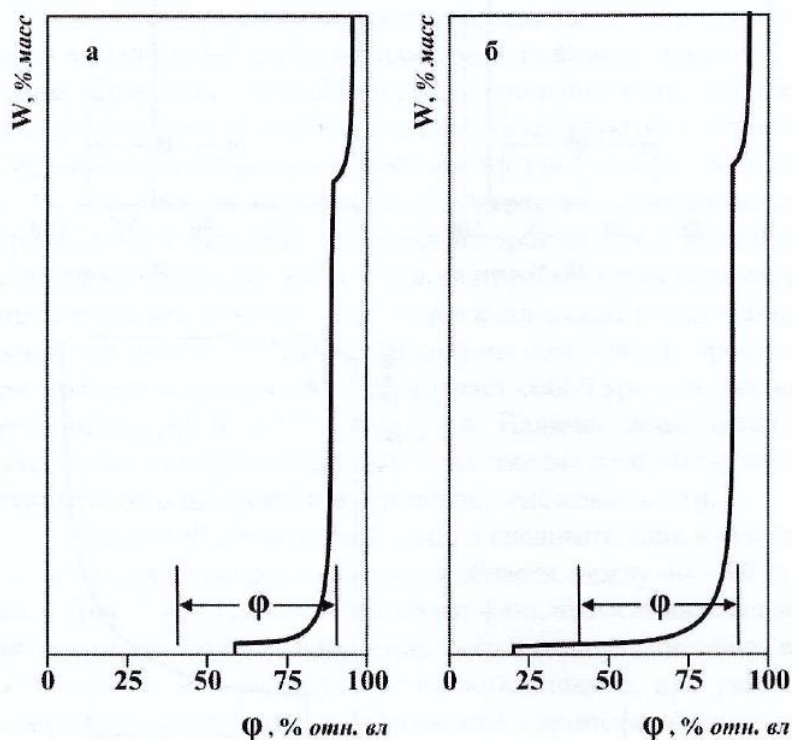


Рисунок 1.7 Взаимные соотношения КОВ технических продуктов с гетерогенной примесью и интервала (40-90%) меняющейся относительной влажности воздуха для умеренного климата

Таким образом, для прогнозирования поведения сложного минерального удобрения определенной марки в изменяющихся условиях окружающей среды необходимо располагать информацией об изотерме сорбции влаги данным продуктом в рабочем диапазоне температур [50].

Огромное значение для сохранности потребительских свойств продукта имеют условия его хранения и транспортировки. Основными проблемами при хранении и транспортировке удобрений навалом являются резкие перепады температуры и влажности воздуха окружающей среды, осадки при погрузочно-разгрузочных рабо-

тах, попадание забортной воды при транспортировке морским и речным транспортом [50]. При хранении удобрений в герметичной таре (биг-бегах) при резких колебаниях температуры окружающей среды внутри упаковки также могут возникать колебания влажности воздуха в межгранульном пространстве, что приводит к слеживанию продукта [51]. Крайне нежелательной ситуацией при хранении также является размещение теплого продукта в холодной среде (например, на неотапливаемом складе в зимнее время). В данном случае в приповерхностном слое насыпи удобрения при контакте с холодным воздухом происходит конденсация влаги, что приводит к его слеживанию. Следует стремиться поддерживать разницу температур продукта и воздуха на складе минимальной путем: а) достаточного охлаждения отгружаемого на склад продукта и б) по возможности использования отапливаемых складов. Так, в работе [52] было показано, что предельной допустимой температурой при отгрузке диаммонийфосфата является 50°C . Однако, при увеличении влажности продукта или при увеличении разницы температур на границе удобрение-окружающая среда эта температура может быть ниже. В настоящее время общепринятой рекомендацией является охлаждать удобрения на основе фосфата и сульфата аммония до температуры не более $40-45^{\circ}\text{C}$.

Насыпью удобрение транспортируют в специализированных крытых вагонах для минеральных удобрений (вагонах-минераловозах, грузовых контейнерах). Продукцию, упакованную в биг-бэги, транспортируют в полувагонах и крытых вагонах, автомобильным транспортом. Водным транспортом удобрение транспортируют насыпью в закрытых палубных судах и в упакованном виде в открытых и закрытых палубных судах. Для сохранности качества удобрений при транспортировке важно соблюдать следующие условия:

- Минераловозы, грузовые контейнеры, а также грузовые помещения судна перед погрузкой насыпью должны быть подготовлены и приведены в состояние, обеспечивающее сохранную доставку груза. Не допускается наличие воды, грязи, мусора, и остатков ранее перевозимых грузов.

- При перевозке водным транспортом на всем протяжении рейса рекомендуется контролировать и регулировать атмосферу трюмного воздуха для создания оптимальных условий хранения груза с помощью систем вентиляции.
- Температура груза должна быть равномерной по всей массе;
- Не допускается проводить погрузку в условиях дождя или тумана (в этом случае необходимо закрыть люки трюма или накрыть насыпь непромокаемым материалом) [53-54].

Количественное определение слеживаемости удобрений заключается, как правило, в формировании агломератов правильной формы в определённых условиях с последующим определением их прочности [12, 51, 53, 55]. Условия формирования брикетов (давление сжатия, температура и относительная влажность воздуха) в разных методиках колеблются в широких пределах. В АО «НИУИФ» разработан алгоритм определения слеживаемости, согласно которому брикеты формируются в специальных прессах под давлением 16 кг/см^2 с выдержкой в климатической камере BINDER KBF 115 при температуре $38 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности 80% в течение 4 часов и 2 часов при комнатных условиях, не снимая нагрузки. Далее проводится испытание брикета на разрушение и расчет слеживаемости [56]. Данный вариант методики применяется для моделирования условий хранения и перевозки насыпью. Для имитации слеживания продукта в биг-бегах применяется другой вариант формирования брикетов: в герметично упакованных пресс-формах при температуре 52°C [51].

Гранулометрический состав, то есть процентное содержание гранул определённого размера в удобрении, а также сферичность гранул также являются важными показателями качества продукта. Для большинства выпускаемых в РФ удобрений основная фракция находится в пределах 2-4 мм. Увеличение содержания мелкой фракции в удобрениях при прочих равных условиях приводит к более интенсивному слеживанию за счет увеличения числа контактов между гранулами в массе удобрения [53]. Кроме того, чем более неоднородно удобрение по гранулометрическому составу, тем более оно подвержено сегрегации при транспортировке и хранении.

Наличие несферичных частиц или гранул также может приводить к увеличению слеживаемости за счет увеличения точек касания между гранулами [53]. Сферичность и ровность поверхности гранул является одним из условий качественной обработки гранулированного продукта кондиционирующими добавками [57].

Пылимость, т. е. способность удобрения образовывать тонкодисперсные пылевидные частицы при пересыпании или при транспортировании, также является одним из важных потребительских характеристик минеральных удобрений [53]. Пылимость, как правило не нормируется в сертификатах качества удобрений (за исключением хлористого калия), однако, при высоких показателях она приводит к потере потребительских свойств удобрений на стадии транспортировки, пересыпки и затаривания. Кроме того, образующаяся пыль отрицательно сказывается на здоровье персонала. К факторам, влияющим на пылимость, относятся как характеристики самого продукта (химический состав удобрения, способ его производства, влажность, прочность гранул и их форма, гранулометрический состав), так и условия перевалки и транспортировки.

В работе [58] исследована пылимость аммофоса, диаммонийфосфата и нитроаммофоски в зависимости от влажности и гранулометрического состава (содержания мелкой фракции), а также проведена сравнительная оценка эффективности различных пылеподавителей. Показано, что при влажности более 1% пылимость аммофоса, диаммонийфосфата и нитроаммофоса равна нулю, в интервале 0,4-1% – пылимость резко возрастает с уменьшением влажности. Предполагается, что зависимость пылимости продукта от его влажности обусловлена пористой структурой гранул удобрений. При влажности менее 1% практически вся вода находится во внутреннем пространстве капилляров, и, следовательно, не может смачивать и удерживать частицы образующейся пыли на поверхности гранул. В работах [58-59] показано также, что пылимость значительно возрастает при увеличении массовой доли фракции <1мм (это, очевидно, связано с разрушением мелких частиц продукта при механическом воздействии).

В настоящее время нет единой общепринятой методики количественного определения пылимости. Основные методы, применяемые на сегодняшний день на предприятиях отрасли, следующие:

- во «вращающемся барабане» [53, 58-60]: в барабан, оборудованный штуцерами для подачи и эвакуации воздуха, засыпают навеску удобрения, при вращении барабана и продувании воздуха с установленным расходом образующаяся пыль (частицы менее 20 мкм) удаляется из барабана и улавливается в специальном приемнике с фильтром. Пылимость образца оценивают, как отношение массы образовавшейся пыли к массе навески;

- в «кипящем слое» (основан на методе, применяемом фирмой Сека) [61-63]: специально выдержанную при определенных условиях навеску подвергают пылевому тесту, заключающемся в продувке воздуха в течение 4 мин через слой взвешенного материала, уловленную на фильтре пыль (частицы размером менее 0,5 мм) взвешивают. Пылимость образца оценивают по отношению массы образовавшейся пыли к массе навески с учетом холостого теста. Получаемые по данной методике абсолютные значения пылимости значительно превышают значения, полученные с применением вращающегося барабана за счет более жестких условий определения пыли. При этом показатель воспроизводимости для метода с «кипящим слоем», как правило, выше.

В целом следует отметить, что для контроля физико-химических свойств удобрений (в отличие от методов контроля содержания питательных элементов) в настоящее время, как правило, нет общепринятых стандартных методов. Международными организациями (CEN – European Comittie for Standartization, IFDC – International Fertilizer Development Center) выполняется работа по стандартизации методик количественного определения физико-химических показателей [64], однако пока в основном производители пользуются собственными методиками.

Для снижения слеживаемости и пылимости удобрений широко применяются поверхностно-модифицирующие добавки – кондиционеры. Наиболее широко сегодня применяют следующие типы кондиционирующих добавок [6; 53, 65-66]:

- Органические гидрофобные агенты: жидкие парафины, синтетические полимеры и минеральные масла. Они создают гидрофобный барьер между гранулами, а также задерживают поглощение влаги из окружающего воздуха. В основном для обработки применяются индустриальные масла марок И-20А, И-40А и др., расход для различных марки удобрений составляет 2-4 кг/т.
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ) катионного, анионного и неионного типа. Из катионно-активных в промышленности широкое применение нашли препараты на основе алифатических аминов группы $R-NH_2$, где R – гидрофобные углеводородные радикалы с числом атомов углерода C12-C20. Механизм снижения слеживаемости при использовании аминов заключается в формировании гидрофобного покрытия на поверхности частиц [67], а также сокращении точек контакта между гранулами, а также в предотвращении зародышеобразования кристаллов. Наиболее широко используемые анионные ПАВ – акриловые сульфонаты, которые предотвращают слеживание путем торможения кристаллизации на поверхности гранул и уменьшения поверхностного натяжения. К ПАВ анионного типа относятся также жирные кислоты и их соли, полимеры и сополимеры акриловой кислоты и др. [68]. Примером неионных ПАВ являются жидкие силиконы. Их применение весьма ограничено ввиду высокой стоимости.

Для достижения максимального эффекта предпочтительно использовать комбинированный эффект различных добавок – например, жирные амины, растворенные в минеральном масле. Применение масляного раствора в данном случае усиливает гидрофобный эффект и снижает пылимость удобрений [65].

На сегодняшний день на рынке представлены кондиционирующие смеси как крупнейших зарубежных («Као Corporation», «Holland Novochem», «Сеса», «ArrMaz Custom Chemicals» и др.) так и отечественных производителей («Полипласт», «Северхимпром», ООО «КГП», «Артхим», др.) [65, 69]. При подборе наиболее эффективной кондиционирующей добавки следует учитывать множество факторов: физико-химические свойства КД (температура плавления, температура вспышки, вязкость и др.), способ нанесения (на горячий продукт или холодный продукт, в бара-

бане-омасливателе или на ленте конвейера), расход и экономическая целесообразность применения данной добавки. При использовании в теплое время года предпочтительны более вязкие КД, в холодное, соответственно, менее вязкие.

Стоит отметить, что проблему улучшения качества минеральных удобрений следует решать в первую очередь за счет оптимизации технологического процесса, а не за счет широкого применения КД. Кроме того, применение КД не всегда экологически безопасно, поскольку, к сожалению, некоторые недобросовестные производители кондиционирующих добавок до сих пор используют такие сомнительные материалы, как канцерогенный топливный мазут или отработанные индустриальные масла в качестве компонентов.

1.5. Структура гранул минеральных удобрений и методы её исследования.

В процессе гранулирования минеральных удобрений формируется дисперсная структура, характеризующаяся определенной пористостью зерна, плотностью упаковки и кристаллических блоков, слагающих гранулу, концентрацией и прочностью фазовых контактов между гранулами, видом дефектов отдельных блоков и гранул в целом. Характер структуры сформировавшихся гранул определяет механическую прочность, гигроскопичность, слеживаемость продукта. Формирование гранул происходит в первую очередь в аппарате-грануляторе, а также в процессе вспомогательных операций – высушивания, классификации и охлаждения.

В зависимости от способа гранулирования в работе [12] выделены четыре типа различных структур гранул:

C_1 – прилловая структура, которая формируется из капель безводного расплава солей в процессе кристаллизации их в гравитационном режиме (в башне приллирования);

C_2 – пористая зернистая структура, представленная друзами более мелких частиц; она образуется, в основном, при окатывании увлажненной смеси (в барабанном грануляторе);

C_3 – плотная зернистая структура, формирующаяся при прессовании безводных порошков (в валковом прессе) и (в некоторых случаях) при окатывании в барабане в многоретурном процессе (в барабанном грануляторе);

C_4 – слоистая структура, получаемая при разбрызгивании водных пульп на завесу мелкозернистого материала (в аппаратах БГС).

Таким образом, наиболее предпочтительная прочная структура C_4 может быть получена в аппарате БГС. Сущность процесса гранулообразования в аппарате БГС заключается в нанесении тонких пленок распыливаемой пульпы на поверхность гранул с одновременной кристаллизацией твердого вещества путем сушки [70-73]. При этом пленка вновь наслаиваемой пульпы практически полностью закрывает поры на поверхности частиц гранулируемого материала. Таким образом, гранулы с данным типом структуры характеризуются малым объемом и эквивалентным радиусом пор, высокой прочностью и сферичностью.

В аммонизаторе-грануляторе (АГ) гранулирование протекает одновременно с аммонизацией кислот. Кислые пульпы подаются на поверхность гранул ретурра, находящихся в перемешиваемом слое, внутрь которого подают газообразный или жидкий аммиак [73]. Показано [74], что реакция протекает после испарения аммиака, то есть в системе газ-жидкость, которая находится на твердом носителе. При получении NPK-, NP(S)-удобрений значительная часть сырьевого материала может подаваться в виде сухой соли с потоком ретурра. Эти твердые частицы собираются и связываются в агломераты за счет комбинации механического сцепления и цементирования. В роли связывающей (цементирующей) среды выступает в данном случае нейтрализованная пульпа фосфатов аммония. Кроме того, известно, что при производстве хлорида калия – сырьевого компонента NPK-удобрений – используются различные флотореагенты (солянокислые амины). Флотационный (аминированный) и/или кондиционированный хлорид калия может в связи с этим хуже подаваться гранулированию из-за плохой смачиваемости связующей фазой. Так, в работе [75] подробно исследована смачиваемость образцов хлорида калия, содержащего примеси флотореагентов, растворами различных связующих:

Как правило, гранулы, образующиеся путем агломерации в аммонизаторе-грануляторе, обладают менее совершенной структурой: более низкой сферичностью и прочностью по сравнению с гранулами, полученными с применением БГС. При введении компонентов в сухом виде также возможно снижение однородности гра-

нул и образование внутренних пор за счет низкой смачиваемости флотационного хлористого калия.

Наличие, размеры и концентрация в объеме гранулы дефектов структуры (трещин и пор) может значительно влиять на её структурно-механические свойства. Согласно основным положениям теории физико-химической механики, сформулированным Щукиным [76, 77],

- прочность пористого тела определяется не столько прочностью частиц, образующих его, сколько характером контактов между ними. Прочность твердого тела можно считать пропорциональной числу контактов в единице площади контактного сечения и средней величине прочности индивидуального контакта
- крупные поры уменьшают число контактов и являются концентраторами напряжений, в связи с чем резко снижают прочность тела.

Внутренние напряжения в твердых телах способны вызвать не только их деформацию (упругую или пластическую), но и разрушение отдельных участков структуры, то есть могут являться причиной снижения её прочности [77, 78]. Зависимость прочности дисперсных структур P от пористости Π и диаметра исходных частиц $D_ч$ может быть описана формулой Кнудсена [79]:

$$P = P_0 D_ч^{-m} \exp(-n\Pi),$$

где m и n – эмпирические коэффициенты.

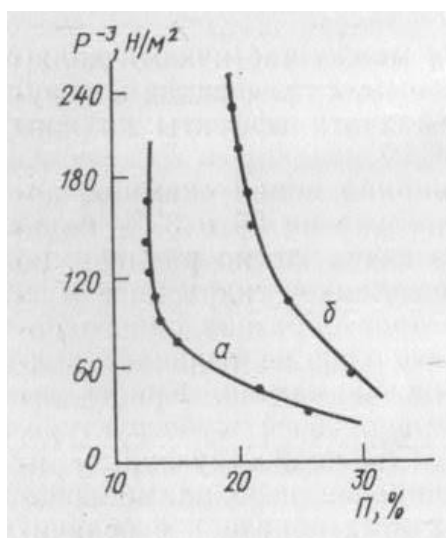


Рисунок 1.8 Зависимость прочности от пористости прессованных образцов двуводного гипса (а) и гидрата окиси магния (б) с r -рами частиц $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ м [77]

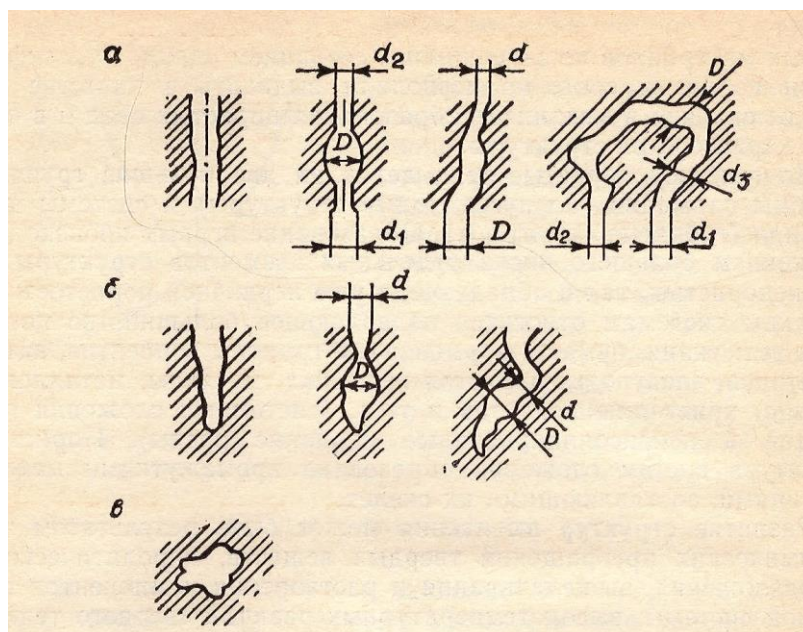


Рисунок 1.9 Типы пор: а – открытые сквозные, б – открытые тупиковые, в – внутренние замкнутые [80]

Помимо внутренних замкнутых пор в зависимости от локализации, формы и типа связности различают открытые сквозные и открытые тупиковые (поверхностные) поры [80]. Открытые тупиковые поры на поверхности гранул удобрений оказывают большое влияние на процессы сорбции воды и диффузии ее вглубь зерна, и, следовательно, на гигроскопичность и слеживаемость удобрений. Процессы сорбции пористыми адсорбентами подробно описаны во многих работах [81-83]. Известно, что форма изотермы сорбции отражает пористую структуру твердого тела – даже при одинаковом химическом составе адсорбента разные его образцы в зависимости от размеров и строения пор имеют различные формы изотерм сорбции. М.М. Дубинин установил, что, используя различие в характере изотерм сорбции можно количественно определить степень развития пор того или другого вида.

На основании проведенных исследований [83-84] Дубинин предложил следующую классификацию пор по размерам (на сегодняшний день она официально принята IUPAC):

- микропоры – менее 2 нм
- мезопоры – 2-50 нм
- макропоры – более 50 нм.

Брунауэр и сотр. [85], обобщив экспериментальные данные, предложили классификацию изотерм адсорбции, основанную на анализе их формы. Ими выделено пять типов изотерм (рис. 1.10). Наибольший интерес в рамках данной работы представляют изотермы IV и V типов. Известно, что для них наличие так называемых петель гистерезиса (см. рис. 1.10) обусловлено сложной геометрией пор и возникающим в связи с ней явлением капиллярной конденсации. Сущность явления заключается в следующем: с ростом кривизны вогнутой поверхности жидкости давление пара над ней уменьшается, поскольку давление, при котором возможна конденсация, зависит, согласно уравнению Кельвина, от радиуса кривизны поверхности. Таким образом, конденсация пара в тонких капиллярах происходит при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости [86, 87].

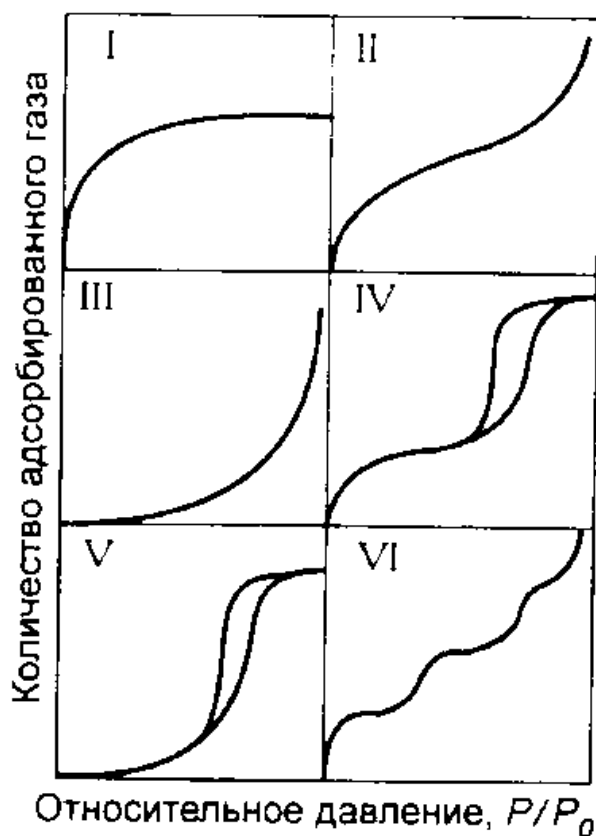


Рисунок 1.10 Типы изотерм сорбции по классификации Брунауэра и сотр. [85]

Известно более 60 аналитических методов исследования пористой структуры твердых тел, среди которых методы непосредственного наблюдения, капиллярные, адсорбционно-структурные и пикнометрические методы, ртутная порометрия и др. [80, 88-89].

Методы непосредственного наблюдения представляются особенно важными, поскольку позволяют получать прямую информацию о размерах и форме пор. Как правило, они служат необходимым дополнением и позволяют более полно интерпретировать результаты методов порометрии, основанных на модельных представлениях о структуре (ртутно-порометрический и адсорбционно-структурный методы).

Таблица 1.2 Характеристика основных методов порометрии [89]

Методы	Получаемая информация	Пределы применимости по радиусам пор r , мкм
Непосредственного наблюдения: 1. Визуально-оптические 2. Световая микроскопия 3. Электронная микроскопия	Выявление макропор Число, объем и распределение пор	1. $>10-75$ 2. $0,5-100$ 3. $0,01-0,5$
Капиллярные: 1. Капиллярная дефектоскопия 2. Капиллярная проницаемость (транспирационные, капиллярного поднятия жидкости, вытеснения жидкости)	То же Размер пор, распределение пор по размеру, удельная поверхность	1. $>0,1$ 2. $0,01-100$
Ртутная порометрия	Объем и распределение пор, удельная поверхность	$0,0015-800$
Адсорбционно-структурные	То же	$0,0003-0,05$
Пикнометрические: 1. Газовая пикнометрия 2. Жидкостная пикнометрия	Общая пористость, объем, размеры и распределение микропор,	$0,0002-0,001$
Калориметрические: 1. Погружение в жидкость (смачивание) 2. Термопорометрия	Удельная поверхность, размер микропор Распределение пор	1. $0,0005-0,001$ 2. $0,002-1000$

Метод ртутной порометрии отличается большой универсальностью, поскольку позволяет исследовать пористую структуру в широком интервале размеров пор (см. таблицу 1.2). Несколько десятилетий назад данный метод имел широкое применение (в том числе для исследования структуры гранул минеральных удобрений). Так, в работах [90-91] исследована пористость аммиачной селитры. Полученные программы позволили установить, что исследованные образцы имеют бимодальное распределение пор – одна группа с эквивалентными радиусами 3-80 нм относится к переходным порам, другая – с радиусами 700-30000 нм – к макропорам. Гранулы аммиачной селитры с магниезиальной и сульфатной добавками имеют более плотную структуру. На сегодняшний день ртутная порометрия практически не применяется в РФ из-за повышенной опасности применяемых материалов.

Пикнометрические методы основаны на измерении плотности твердых тел, просты в исполнении и имеют довольно широкое применение. Пористость твердого тела рассчитывается на основании измеренных значений эффективной (истинной) плотности ($\rho_{и} = m/V_{к}$, где $V_{к}$ - объем компактного непористого скелета твердого тела) и кажущейся плотности ($\rho_{к} = m/V$, где V - общий объем тела, включающий твердый остов и поры) [89]. В методе газовой пикнометрии объем твердого тела находят по объему газа, вытесняемому исследуемым образцом из предварительно градуированной измерительной камеры. В качестве пикнометрического вещества наиболее широко используется гелий, контакт которого с твердым телом не сопровождается заметно выраженными явлениями адсорбции или химического взаимодействия.

Адсорбционно-структурный метод применяется преимущественно для исследования материалов с высокой удельной поверхностью (катализаторов и др.).

Новым и интенсивно развивающимся методом исследования структуры твердых тел является рентгеновская микротомография. Метод заключается в освещении объекта рентгеновскими лучами с различных направлений и последующей компьютерной реконструкции его внутренней структуры из полученного набора теневых проекций. Таким образом, рентгеновская томография позволяет полностью воссоздать внутреннее строение объекта без его разрушения [92]. В последние годы метод получил широкое применение для самых разных объектов – биологических, архео-

логических, исследование почв, горных пород и др. [93]. Этому способствует, в первую очередь, появление более мощных ЭВМ и новых алгоритмов обработки данных. В настоящее время математическая реконструкция и визуализация образца занимает несколько минут (а не десятки часов, как ранее), что делает метод достаточно доступным. В литературных источниках отсутствует информация о применении рентгеновской томографии для анализа структуры гранул минеральных удобрений, поэтому в настоящей работе целесообразно рассмотреть возможность использования данного метода.

В работах [12, 14, 32, 45, 94-95] проведено микроскопическое исследование структуры гранул (как с помощью оптической, так и электронной микроскопии). В работе [32] с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофлуоресцентного микроанализа исследована структура гранул нитратсодержащих NPK-удобрений. На основании полученных данных авторы предполагают, что основной причиной слеживаемости исследованных образцов удобрений является образование NH_4Cl в результате протекания обменных реакций и его диффузия к поверхности гранулы (это согласуется с теорией, сформулированной Кувшинниковым). В работе [45] исследована структура и морфология гранул диаммонийфосфата. Показано, что при введении магнийсодержащей добавки структура гранул становится более плотной, статическая прочность возрастает. В работе [94] с помощью СЭМ и рентгенофлуоресцентного микроанализа установлено, что солевые мостики между гранулами слежавшегося нитратсодержащего NPK-удобрения состоят в основном из KCl , что не согласуется с данными, полученными в работах [12, 32]

Таким образом, микроскопические методы анализа в сочетании с рентгенофлуоресцентным микроанализом позволяют исследовать структуру гранул и распределение химических элементов в них и являются перспективным инструментом для исследования механизма слеживания минеральных удобрений.

1.6. Обоснование целей и задач работы

Выполненный литературный обзор позволил сформулировать и обосновать цель настоящей работы: исследовать структуру гранул сложных фосфорсодержащих удобрений; предложить пути её совершенствования на стадии производства для улучшения физико-механических свойств готового продукта.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Анализ существующих, поиск и разработка 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.

ГЛАВА 2

2.1. Объект исследования

Для исследования свойств гранулированных минеральных удобрений были выбраны наиболее востребованные на рынке марки NP, NPS и NPK-удобрений на основе фосфатов аммония, получаемые по схеме с АГ и БГС. Отбор проб для проведения исследований осуществляли в соответствии с [97].

Таблица 2.1 Марки удобрений для проведения исследований

Тип удобрения	Марка
NP	Моноаммонийфосфат марки 12-52 Диаммонийфосфат марки 18-46
NPS	Сульфоаммофос марок 16-20(12), 20-20 (14)
NPK	NPK марок 15-15-15, 16-16-16, 8-20-30

2.2 Методы исследования

Определение статической прочности гранул образцов

Измерение статической прочности гранул образцов производили по методике [98] на приборе ИПГ-1М (усилие на разрушение до 200 Н, скорость движения пуансона 0,8-1,2 мм/сек). Кроме того, статическую прочность гранул определяли на анализаторе текстуры TA.XTplus (Stable Microsystems, Великобритания). Данный прибор позволяет варьировать скорость подачи нагрузки от 0,01 до 40 мм/сек, и имеет разрешение по усилию 0,001 Н. Статическую прочность определяли для 40 гранул (по методике достаточное количество – 20 гранул) фракции 3,0-3,15 мм и 3,0-3,35 мм.

Определение слеживаемости минеральных удобрений

Определение слеживаемости образцов проводили в соответствии с методикой, предложенной АО «НИУИФ» [56]. Навески средней пробы удобрения массой 42-43 г помещали в снабженные тарированной пружиной перфорированные лабораторные прессы. С помощью анализатора текстуры нагружали пружины прессов до заданного значения. Прессы помещали в климатическую камеру с внутренней циркуляцией

BINDER KBF 115 и выдерживали в течение 4-х часов при температуре 38°C и относительной влажности воздуха 70%, а затем в течение 2-х часов при комнатных температуре и влажности. Значение слёживаемости определяли как усилие, необходимое для разрушения сформировавшегося из гранул цилиндрического брикета, отнесенное к площади его сечения. Для измерения значения усилия, необходимого для разрушения брикетов, использовали анализатор текстуры «ТА.ХТplus» (Stable Micro Systems).

Определение массовой доли воды

Массовую долю гигроскопической и общей воды определяли высушиванием в сушильном шкафу в соответствии с [99].

Исследование фазового состава образцов удобрений и модельных смесей

Фазовый состав образцов NPK-удобрений и модельных смесей определяли в ВИМС им. Федоровского с использованием автодифрактометра X-pert.Pro, Philips и фокусирующей камеры-монокроматора FR-552, $\text{CuK}\alpha_1$ – излучение, а также в аналитической лаборатории УКК АО «Апатит» на приборе XRD-7000 MAXIMA Shimadzu ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Идентификацию фаз проводили с использованием банка данных International Center for Diffraction PDF-2.

Определение истинной и кажущейся плотности методом гелиевой пикнометрии

Истинную и кажущуюся плотность образцов определяли с применением автоматического газового пикнометра AccuPyc II 1340 («ThermoScientific», США) в ЦКП РХТУ им. Д. И. Менделеева и в аналитическом центре БФ АО «Апатит» на пикнометре UltraPyc 1200 («Quantachrome»). В качестве вытесняемой среды использовали гелий, обладающий очень высокой степенью проницаемости для обеспечения максимальной точности. Перед измерениями образцы сушились в потоке азота при 120 °С, дегазацию образцов проводили в режиме высокого вакуума (10^{-1} Па) в течение 1 часа. Эффективную плотность определяли для гранулированного образца, истинную плотность определяли для размолотого до фракции менее 0,5 мм образца. Пори-

стость твердого тела рассчитывается на основании измеренных значений истинной плотности ($\rho_{\text{и}} = m/V_{\text{к}}$, где $V_{\text{к}}$ - объем компактного непористого скелета твердого тела) и эффективной плотности ($\rho_{\text{э}} = m/V_{\text{э}}$, где V - эффективный объем тела, определяемый для гранулированных образцов).

Определение пористости методом ртутной порометрии

Пористость образцов определяли на ртутном порозиметре Pascal 440 фирмы Thermo Fisher Scientific. Распределение пор по объемам рассчитывалось по экспериментальным данным количества ртути, проникшей в поры образца, и равновесного давления, при котором возникло явление проникновения. Исследования проводили при содействии фирмы ООО «Промэнерголаб».

Исследование структуры гранул методом рентгеновской микротомографии

Исследование структуры гранул удобрений методом рентгеновской микротомографии проводили на приборе SkyScan1172 (Bruker) в Почвенном институте им. В.В. Докучаева с последующим компьютерным анализом полученных данных. Компьютерная обработка производилась в программах nRecon и CTan. В nRecon происходит преобразование теневых проекций в томографические срезы. Анализ томографических срезов осуществлялся в программе CTan по выделению рентген-контрастных фаз. Анализ производится по определенному объему в форме сферы, вписанной в габариты гранулы минерального удобрения (~ 90% объема гранулы). Точность определения пористости составляет 0,05-0,1% абс. Метод также позволяет рассчитать такие показатели как общая пористость гранулы, объем порового пространства и др.

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА)

ТГ- и ДТА-измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в потоке газообразного азота при скорости нагрева $\beta = 2^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в интервале температур 20-200 $^{\circ}\text{C}$. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли с крышкой с отверстием ($d = 6.8$ мм, $V = 300$ мм³), и держатель образца типа TG-DTA. В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах с точностью 10^{-4} мг. Для

обработки экспериментальных данных применяли пакет анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследование структуры и химического состава гранул методом сканирующей электронной микроскопии

Структуру гранул исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с применением микроскопа TM3030 (Hitachi, Япония) в АО «НИУИФ», а также на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV («JEOL», Япония) в ЦКП РХТУ им. Д.И Менделеева. Распределение химических элементов по поверхности сколов гранул определяли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с помощью EDS–приставки Quantax 70 (Bruker). Накопление спектров осуществлялось в диапазоне (0 – 20) кэВ. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 15 кВ. Чувствительность метода по отдельному компоненту - 0,1 % масс., диапазон определяемых элементов – от В до U.

Исследование сорбционных характеристик (изотерм сорбции-десорбции) образцов удобрений

Изотермы сорбции получали с применением генератора изотерм сорбции WSA («Decagon») в ИЦ Сколковского института науки и технологий (Skoltech) при 25 °С. Диапазон измерения активности воды составлял от 0,030 до 0,950 а_в, точность измерения активности воды ±0,005 а_в, разрешение весовой системы ±0,1 мг.

2.3 Выбор метода исследования структуры и пористости гранул минеральных удобрений

Для исследования физико-механических и гигроскопических свойств гранулированных минеральных удобрений необходимо располагать информацией о структуре гранул, наличии и размерах в них пор и трещин, а также о морфологии поверхности. Одной из задач работы являлся подбор достоверного и доступного метода анализа структуры и пористости гранул удобрений.

Для определения пористости гранул удобрений применяли методы жидкостной пикнометрии с ацетоном, гелиевой пикнометрии и ртутной порометрии.

Методом жидкостной пикнометрии с ацетоном определяли эффективную плотность (для гранулированного образца) и истинную плотность (для размолотого до 0,5 мм образца), пористость определяли расчетным методом. Полученные значения плохо воспроизводимы, что, вероятно, связано с испарением ацетона в процессе анализа. Для дальнейших исследований данный метод не использовался.

Для оценки пористости методом гелиевой пикнометрии применялся автоматический газовый пикнометр AccuPyc II 1340 («ThermoScientific», США) UltraPyc 1200 («Quantachrome», США). Исследование выполнялось в ЦКП РХТУ им. Менделеева и в аналитическом центре БФ АО «Апатит».

С помощью данного прибора была определена истинная и эффективная плотность ряда образцов гранулированных удобрений и рассчитана их пористость.

Пористость твердых тел определяется как доля объема твердого тела, занятого объемом пор $V_{п}$ [80]:

$$\Pi = \frac{V_{п}}{V} * 100\% = (1 - \frac{V_{т}}{V}) * 100\%, \quad (1)$$

где V – общий объем тела; $V_{т}$ – объем твердого скелета или матрицы.

При определении пикнометрическими методами за истинную плотность $\rho_{и}$ твердого тела принимается величина, представляющая отношение массы тела m к объему его твердого скелета $V_{т}$:

$$\rho_{ист} = \frac{m}{V_{т}} \quad (2)$$

Плотность твердых тел, определяемую пикнометрическими методами, называют эффективной:

$$\rho_{\text{эфф}} = \frac{m}{V_{\text{эфф}}} \quad (3)$$

где $V_{\text{эфф}}$ - эффективный объем тела, определяемый по объему вытесняемого образцом пикнометрического вещества (в данном случае – гелия).

Таким образом, общую пористость гранул можно рассчитать по формуле:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{\text{эфф}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) * 100\%, \quad (4)$$

где за $\rho_{\text{и}}$ принимаем плотность, определенную для размолотого до фракции менее 0,5 мм образца, а за $\rho_{\text{эфф}}$ - плотность, определенную для гранулированного образца.

Для каждого образца проводили 5 параллельных измерений. Навеска для анализа составляла 5-6 грамм. Полученные данные и значения абсолютной погрешности анализа приведены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.2 Результаты измерения плотности и пористости образцов МАФ 12:52 методом гелиевой пикнометрии

	$\rho_{\text{ист.}}, \text{г/см}^3$	$\Delta, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{эфф.}}, \text{г/см}^3$	$\Delta, \text{г/см}^3$	П, %
образец 1	1,8243	0,0001	1,7223	0,0001	5,62±0,01
образец 2	1,8218	0,0004	1,7670	0,0004	3,01±0,04
образец 3	1,8220	0,0004	1,7340	0,0007	4,80±0,02

При этом следует учитывать, что, поскольку гелий проникает практически во все поры на поверхности, данный метод определения не учитывает открытые поры в гранулах. Также определение пористости с применением данного метода не позволяет учесть сквозные поры в образце.

Пористость (открытую и закрытую) и распределение пор по размерам образцов МАФ 12-52 (полученного по схеме с БГС) и НРК 15-15-15 (полученного по схеме с АГ-СБ) определяли также методом ртутной порометрии. Метод ртутной поро-

метрии основан на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, лишь при воздействии внешнего давления проникает в его поры. Объем жидкости, заполняющей поры, является функцией внешнего давления, что позволяет получить информацию о распределении пор по размерам. Исследование проводилось на ртутном порозиметре Pascal 440 фирмы Thermo Fisher Scientific. Результаты представлены в таблице 2.3

Таблица 2.3 Результаты определения пористости образцов МАФ 12-52 и NPK 15-15-15 методом ртутной порометрии (исследование проводилось при содействии фирмы ООО «Промэнерголаб»)

Образец	Доступная пористость, %	Пористость в закрытых порах, %	Удельный объем пор, мм ³ /г	Удельная площадь поверхности пор, м ² /г
МАФ 12-52	6,6±0,1	1,1±0,1	38,2	5,3
NPK 15-15-15	2,8±0,1	0,2±0,1	15,7	4,2

В процессе исследования ртуть под воздействием высокого давления проникает в часть замкнутых пор за счет локального разрушения материала, на основе этого получают значение доступной пористости. Таким образом, ртутная порометрия не позволяет полностью разделить открытую и замкнутую пористость (часть замкнутых пор причисляется к доступной пористости). Диапазон определяемых пор – от 0,001 до 800 мкм. Метод также позволяет оценивать распределение пор в образце по размерам. На рисунках 2.1-2.2 приведено распределение пор по размерам для образцов МАФ 12-52 и NPK 15-15-15. Видно, что что поры в гранулах МАФ относятся, в основном, к микро- и субмикропорам, в то время как в гранулах NPK 15-15-15 присутствуют также и макропоры.

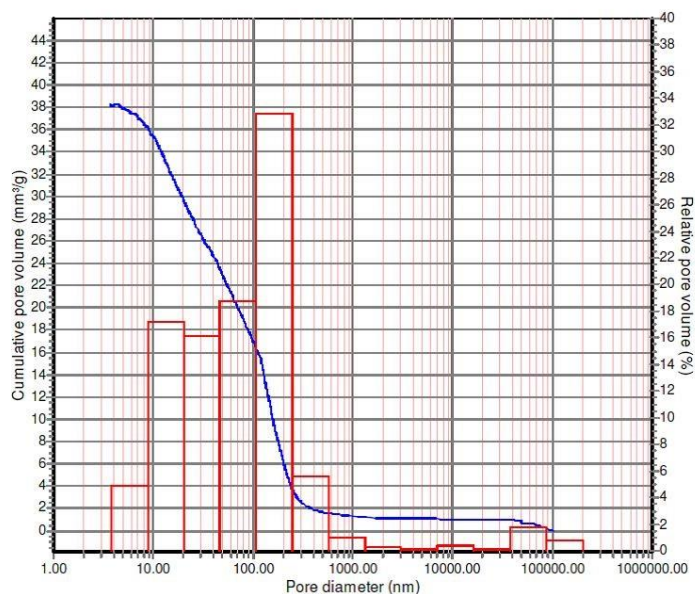


Рисунок 2.1 Распределение пор по размерам в грануле МАФ 12-52

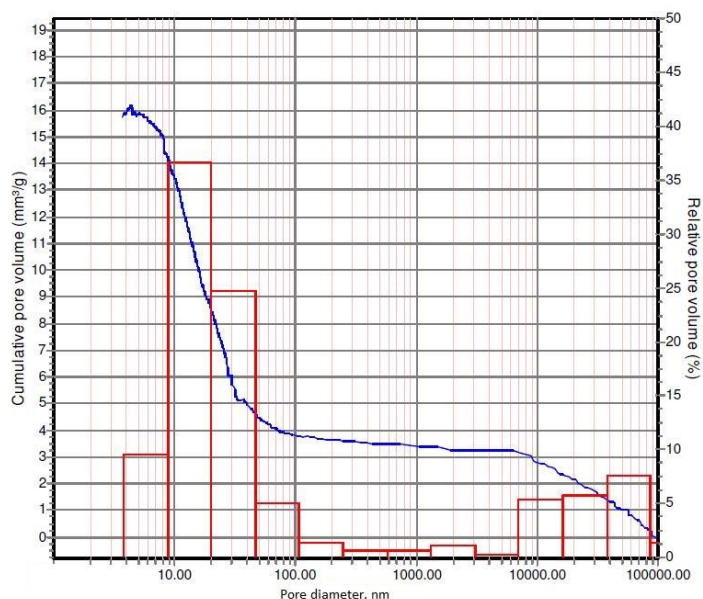


Рисунок 2.2 Распределение пор по размерам в грануле NPK 15-15-15

Таким образом, доступные на сегодняшний день методы газовой и жидкостной пикнометрии не позволяют достоверно оценивать пористость гранул, поскольку не учитывают открытые поры на поверхности образцов, а также сквозные поры. Метод ртутной порометрии является высокоинформативным и позволяет достаточно точно определять общую пористость и распределение пори по размерам, однако не позволяет полностью отделить открытые поры от внутренних. Широкому рас-

пространению данного метода препятствует отсутствие доступного оборудования и материалов, гарантирующих безопасность работы, в результате чего на сегодняшний день он практически не применяется в РФ.

С учетом недостатков применяемых в настоящее время методов, для исследования структуры и определения пористости гранул минеральных удобрений было предложено применить неразрушающие методы анализа, такие как рентгеновская микротомография и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Метод рентгеновской микротомографии позволяет исследовать внутренние поры, недоступные для большинства других методов, без разрушения образца. Наименьший определяемый диаметр пор ограничивается разрешением прибора (предельное разрешение 0,4 микрона/пиксель). К недостаткам метода следует отнести длительность анализа (несколько часов) и, следовательно, сложность набора статистических данных.

Рентгеновская плотность различных солей соответствует на томографических срезах различным градациям серого (прибором различается 255 градаций). Рентгеновские плотности сульфата и фосфата аммония очень близки (отличаются всего на 4 градации, при этом уровень шума намного выше), рентгеновская плотность хлорида калия значительно выше. Рентгеновская плотность аммиачной селитры и карбамида близка к минимальной (воздуху). Анализ пористости гранул осуществляется с применением программного обеспечения по определенному объему в форме сферы, вписанной в габариты гранулы минерального удобрения (~ 90% объема гранулы).

Методом микротомографии исследовали структуру и пористость гранул NP-, NPK- и NPS-удобрений. Исследования выполнялись на приборе SkyScan1172 (Bruker) в Почвенном институте им. Докучаева. Структура большинства гранул оказалась достаточно однородна, общая пористость по данным микротомографии составляет для разных образцов от 1 до 5% по объему. В таблице 2.4 приведены средние значения пористости для образцов МАФ 12-52 (полученного по схеме с БГС) и NPK 15-15-15 (полученного по схеме с АГ-СБ) с применением различных методов анализа. Данные продукты были выбраны для исследования как наиболее представительные для каждого типа структуры гранул.

Таблица 2.4 Значения пористости гранул МАФ 12-52 и NPK 15-15-15, полученные с применением различных методов анализа

Образец	Гелиевая пикнометрия		Ртутная порометрия		Микротомография	
	П _{общая} , %	П _{открытая} , %	П _{общая} , %	П _{доступная} , %	П _{общая} , %	П _{открытая} , %
МАФ 12-52	4,73±0,01	- *	7,7±0,1	6,6±0,1	4,2±0,1	0,3±0,1
NPK 15-15-15	1,84±0,03	- *	3,0±0,1	2,8±0,1	2,2±0,1	0,2±0,1

*не определяется данным методом

Общие значения пористости, полученные с применением ртутной порометрии выше значений, полученных другими методами. Это связано с тем, что метод ртутной порометрии позволяет охватить весь диапазон имеющихся в грануле пор – от микро- до макропор, как внутренних, так и поверхностных. При этом доступная пористость рассчитывается по объему открытых поверхностных пор и части внутренних замкнутых пор, в которые ртуть проникает за счет локального разрушения материала. Значения, полученные методом микротомографии, несколько ниже за счет пор с размером менее разрешающей способности прибора (томографическая съемка гранул исследуемых образцов проводилась при разрешении 3 мкм), а также в связи с особенностями метода расчета пористости (расчет проводится по сфере, вписанной в гранулу и охватывающей ~ 90% объема гранулы). Однако, несмотря на это, наиболее информативным применительно к поставленным задачам является метод рентгеновской микротомографии. Важнейшим отличием данного метода от других является возможность визуализировать внутреннюю структуру образцов без их разрушения, а также получать информацию не только о значении пористости и распределении пор по размерам, но и о распределении компонентов гранулы по её объему.

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве оптимального метода исследования структуры и пористости гранул минеральных удобрений был выбран метод рентгеновской микротомографии.

ГЛАВА 3

Влияние технологических параметров производства сложных минеральных удобрений на структуру гранул и физико-механические свойства продукта.

С применением неразрушающих методов анализа – рентгеновской микротомографии и СЭМ - исследована структура гранул NP-, NP(S) и NPK- удобрений, полученных по схемам с БГС и АГ-СБ, наиболее востребованных на рынке марок. К количественным показателям, описывающим структуру гранул, в настоящей работе относятся общая пористость, внутренняя и открытая пористость, распределение пор по размерам, размеры отдельных крупных пор и трещин. Равномерность распределения компонентов по объему гранулы определяли качественно по томографическим сечениям и 3D-реконструкциям гранул, а также по микрофотографиям и картам распределения химических элементов по сколам, полученных с применением метода рентгенофлуоресцентного микроанализа.

Структура гранул сложных удобрений определяется, в первую очередь, технологией их производства: способом гранулирования (в АГ или БГС) и сушки, а также параметрами технологического процесса (влажность пульпы, температура топочных газов, ретурность процесса) и способом ввода сырьевых компонентов (в сухом виде, в виде раствора или плава). В свою очередь, структура гранул влияет на физико-химические и физико-механические характеристики гранулированных удобрений – статическую прочность, слеживаемость, истираемость, пылимость.

3.1. Исследование структуры гранул удобрений, произведенных по схеме с БГС

В аппарате БГС гранулирование происходит за счет распыления пульпы на частицы ретура. На ядро-центр гранулообразования наносится жидкая пленка пульпы, заполняя при этом имеющиеся поверхностные поры [73]. Затем влага из пленки пульпы испаряется, на подсохшую поверхность наносится следующий слой пульпы, и т.д. Таким образом, 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 3.1 представлено характерное томографическое сечение гранулы МАФ марки 12-52 (разрешение съемки 3 мкм/пиксель).

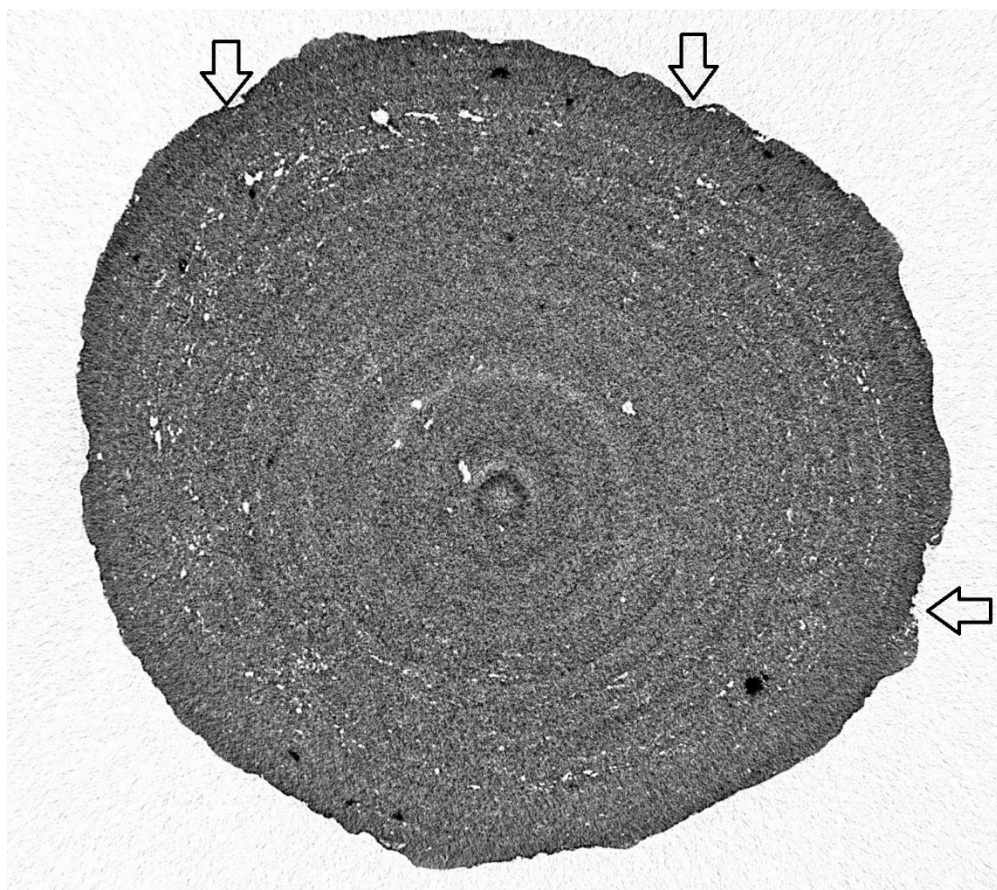


Рисунок 3.1 Томографическое сечение гранулы МАФ марки 12-52

В таблице 3.1 приведены морфометрические показатели (общая и внутренняя пористость, объем порового пространства) для гранул МАФ марки 12-52 (средние показатели для 5 гранул фракции 3,0-3,15 мм).

Таблица 3.1 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

На рисунке 3.2 приведено также распределение пор по размерам. Видно, что диаметр основной части пор (до 90%), определяемых данным методом, не превышает 20 мкм.

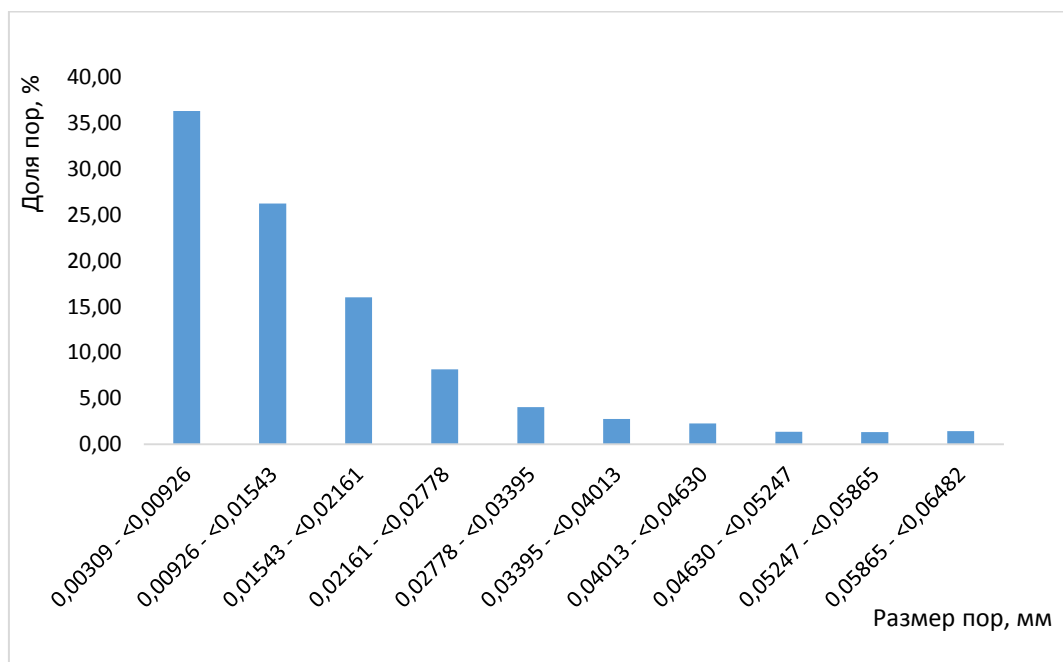


Рис. 3.2 Распределение пор по размерам для гранулы МАΦ 12-52

Метод рентгеновской микротомографии не позволяет проанализировать открытые поры на поверхности гранулы (расчет пористости проводится по объему сферы, вписанной в габариты гранулы минерального удобрения и составляющей ~ 90% объема гранулы). Для оценки поверхностной пористости гранул удобрений предложено дополнить метод рентгеновской микротомографии исследованием распределения углерода на сколах гранул, обработанных кондиционирующими добавками на основе минерального масла. Глубину проникновения в гранулу углерода, и, таким образом, глубину и приблизительный объем поверхностных пор определяли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с помощью помощью EDS – приставки Quantax 70 (Bruker). Это возможно, поскольку в составе исследуемых удобрений углерод отсутствует. На рис. 3.3 приведена характерная микрофотография скола гранулы ДАΦ 18-46, полученного по схеме с БГС, обработанного индустриальным маслом И-40, и распределение по сколу фосфора и углерода (синим цветом обозначен фосфор, красным – углерод). Для удаления пузырьков воздуха из

пор на поверхности гранул обработку проводили путем выдерживания образца в течение 2-3 минут в кипящем масле. На основании полученных данных можно заключить, что глубина отдельных поверхностных пор может достигать 400 мкм. Следует отметить, что наличие поверхностных пор во многом определяет гигроскопические характеристики продукта, а также может увеличивать расход кондиционирующих добавок.

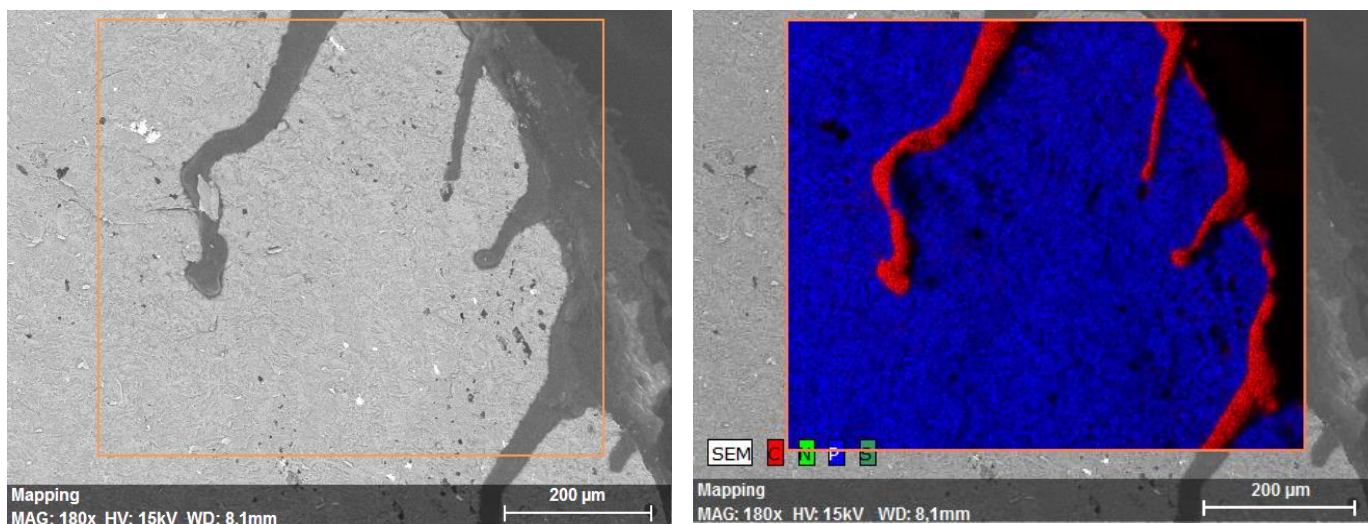


Рисунок 3.3 Микрофотография и распределение химических элементов по сколу гранулы ДАФ марки 18-46, обработанного маслом И-40 (увеличение x200)

С применением метода рентгеновской микротомографии установлено, что при производстве NPS+S-удобрения вводимая в состав удобрения элементная сера остаётся в основном у поверхности гранул, что объясняется её низкой смачиваемостью и приводит к уносу её значительной части с пылью, а также колебаниям содержания серы в готовом продукте. На рис. 3.4-3.5 приведены томографическое сечение и объемная модель гранулы (частицы серы – белого цвета). NPS+S-удобрения (марка 12-40-5+5). Видно, что частицы серы располагаются в основном у поверхности гранулы, кроме того, в грануле имеются крупные газовые поры диаметром до 230 микрон, частично заполненные серой. Общая пористость гранул составляет в среднем 7,5 %. С целью повышения смачиваемости вводимой серы и совершенствования за счет этого структуры гранул рекомендовано применение высокоактивных ПАВ. В качестве ПАВ был использован «Лапрол ПД-1», подаваемый в систему абсорбции, который успешно

применяется на предприятии в качестве пеногасителя и не оказывает негативного влияния на процесс гранулирования. За счет применения ПАВ удалось повысить равномерность распределения серы в объеме гранул и снизить общую пористость гранул до 2,4-2,7%. На рис. 3.6 приведено томографическое сечение гранулы NPS+S-удобрения уже с применением «Лапрола». Видно, что в данном случае сера равномерно распределяется по всему объему гранулы, крупные поры в грануле отсутствуют.

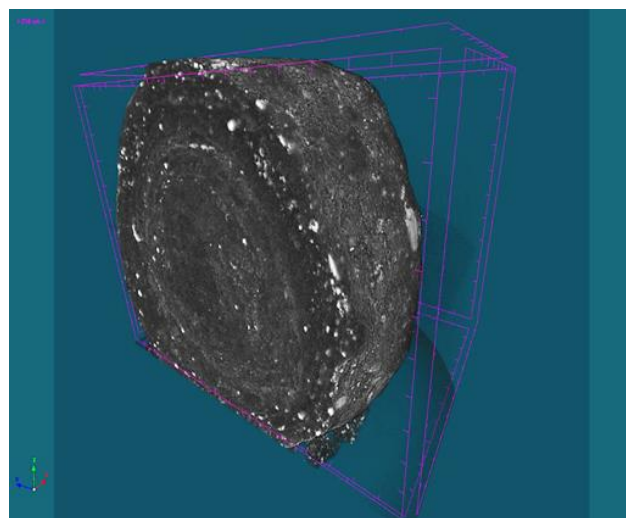
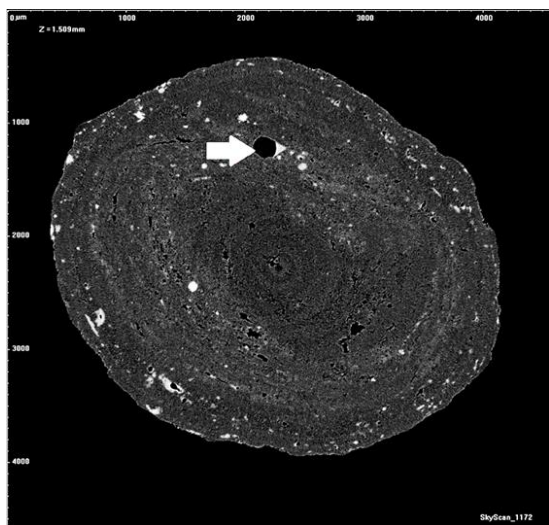


Рисунок 3.4 Томографическое сечение гранулы NPS+S-удобрения с элементной серой (марка 12-40-5+5)

Рисунок 3.5 Объемная модель гранулы NPS+S-удобрения с элементной серой (марка 12-40 (5)+5)

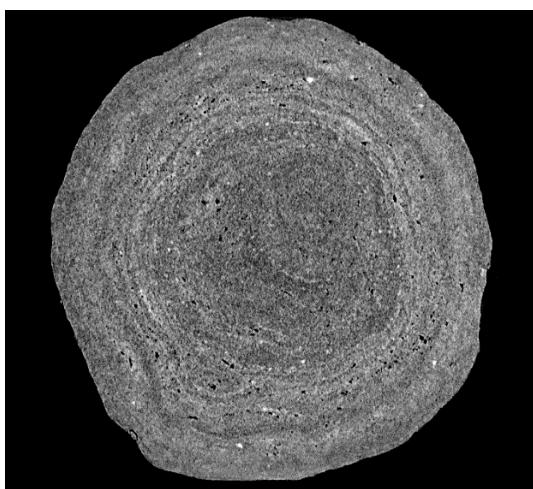
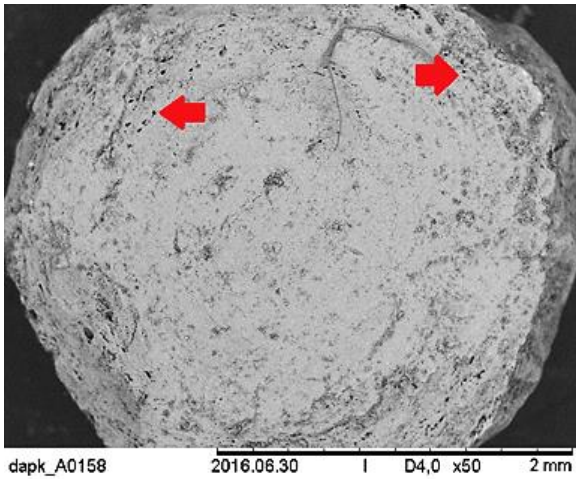


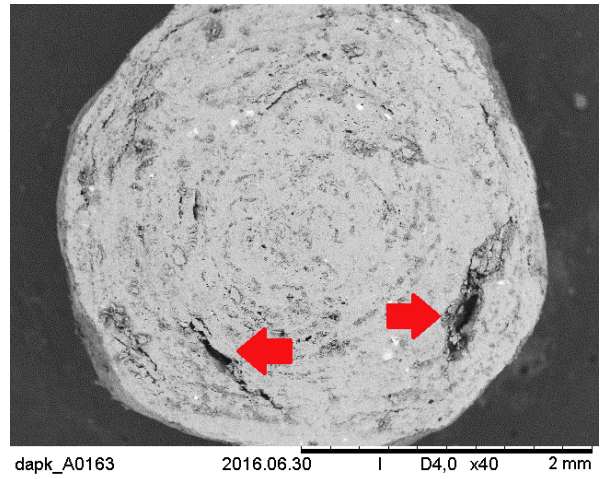
Рисунок 3.6 Распределение серы в грануле NPS+S-удобрения марки 12-40(5)+5 после введения в технологический процесс ПАВ

Применение технологического приёма обратной нейтрализации пульпы с мольным отношением $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ 1,2-1,5 концентрированной ЭФК - так называемого «раскисления» - при производстве удобрений по схеме с БГС позволяет значительно (до 25% отн.) увеличить производительность процесса за счет снижения нагрузки по влаге на барабан-гранулятор. Принцип обратной нейтрализации заключается в следующем: в аппарате САИ ЭФК нейтрализуется аммиаком до мольного отношения 1,4, затем в трубчатом смесителе пульпа смешивается с ЭФК (концентрация 52% P_2O_5) до мольного отношения 1,10-1,15.

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 в САИ – образец 1 (фоновый) и по схеме с обратной нейтрализацией – образец 2. Структуру гранул образцов, исследовали методом рентгеновской микротомографии и сканирующей электронной микроскопии. На рис. 3.7 приведены микрофотографии наиболее характерных сколов гранул исследуемых образцов. Видно, что гранулы образца 1 обладают более однородной структурой. В гранулах образца 2 присутствуют отдельные крупные трещины и поры диаметром до 100-150 мкм. Общая пористость гранул также несколько выше по сравнению с образцом 1. Это объясняется более низкой влажностью и более высокой вязкостью пульпы, поступающей в аппарат БГС при данном варианте нейтрализации.

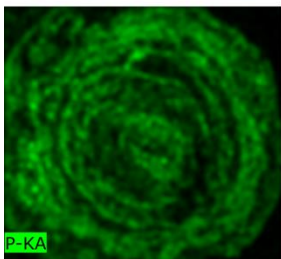
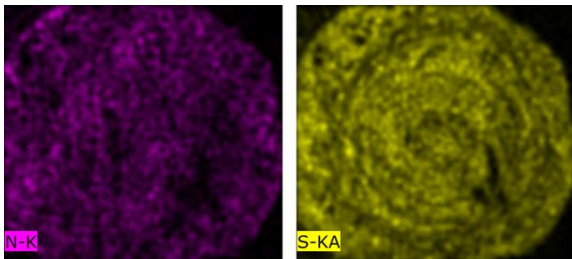
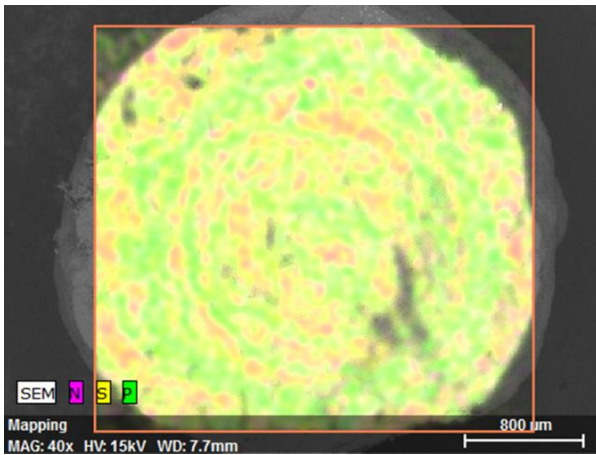


а)

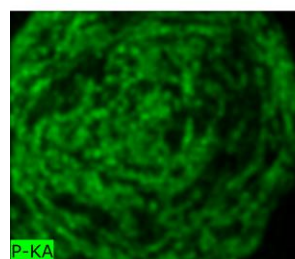
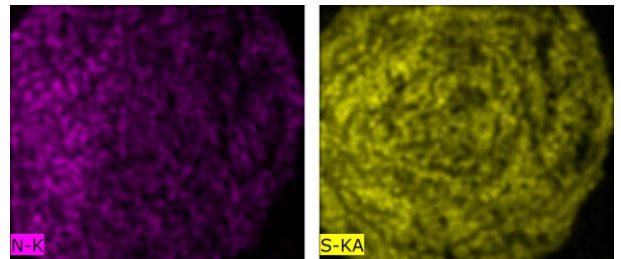
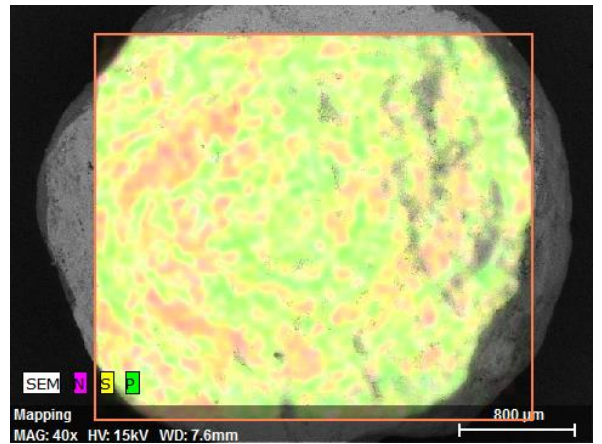


б)

Рис. 3.7. а) Микрофотография скола гранулы образца 1, увеличение x50
 б) Микрофотография скола гранулы образца 2, увеличение x40



а)



б)

Рис. 3.8 а) распределение химических элементов по сколу гранулы образца 1
 б) распределение химических элементов по сколу гранулы образца 2

Анализ карт распределения химических элементов по сколам гранул исследуемых образцов (см. рис. 3.8) позволил установить, что распределение азота, фосфора и серы в обоих случаях однородно по объему гранулы.

Для исследуемых образцов определяли также статическую прочность гранул (данные представлены в таблице 3.2).

Таблица 3.2 Статическая прочность и пористость гранул МАФ 12-52, произведенного по схеме с одностадийной нейтрализацией (образец 1) и с обратной нейтрализацией (образец 2)

Продукт	Статическая прочность гранул, МПа	Пористость, %
Образец 1	7,4±0,8	4,1±0,1
Образец 2	9,2±0,8	5,8±0,1

Видно, что статическая прочность гранул образцов удовлетворительна, для гранул, полученных с применением схемы с «раскислением», статическая прочность несколько выше.

Таким образом, можно заключить, что в случае образцов, полученных по схеме с обратной нейтрализацией, имеющиеся дефекты структуры (трещины и поры) не оказывают значительного влияния на прочность гранул. Распределение основных элементов - азота, фосфора, серы – по объему гранул равномерно. Все это позволяет рекомендовать схему с обратной нейтрализацией к применению.

3.2. Исследование гранул удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ

При производстве удобрений с применением схемы с АГ-СБ реакция аммонизации кислой пульпы протекает одновременно с гранулированием [73]. Гранулообразование в данном случае происходит за счет агломерации и окатывания, в связи с чем в образующихся гранулах могут присутствовать дефекты структуры – трещины и поры.

С применением метода рентгеновской микротомографии показано, что для гранул удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ, общая пористость в среднем со-

ставляет 1-3% и приходится в основном на внутренние замкнутые поры. В таблице 3.3 приведены морфометрические показатели (общая и внутренняя пористость, объем порового пространства) для гранул NPK-удобрения марки 15-15-15 (средние показатели для 5 гранул фракции 3,0-3,15 мм).

Таблица 3.3 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

На рисунке 3.9 представлено распределение пор по размерам для гранулы NPK-удобрения. Видно, что более половины обнаруженных пор имеют диаметр менее 10 мкм, однако, в отличие от гранул удобрений, полученных по схеме с БГС, также присутствует значительная доля крупных пор диаметром до 100 мкм.

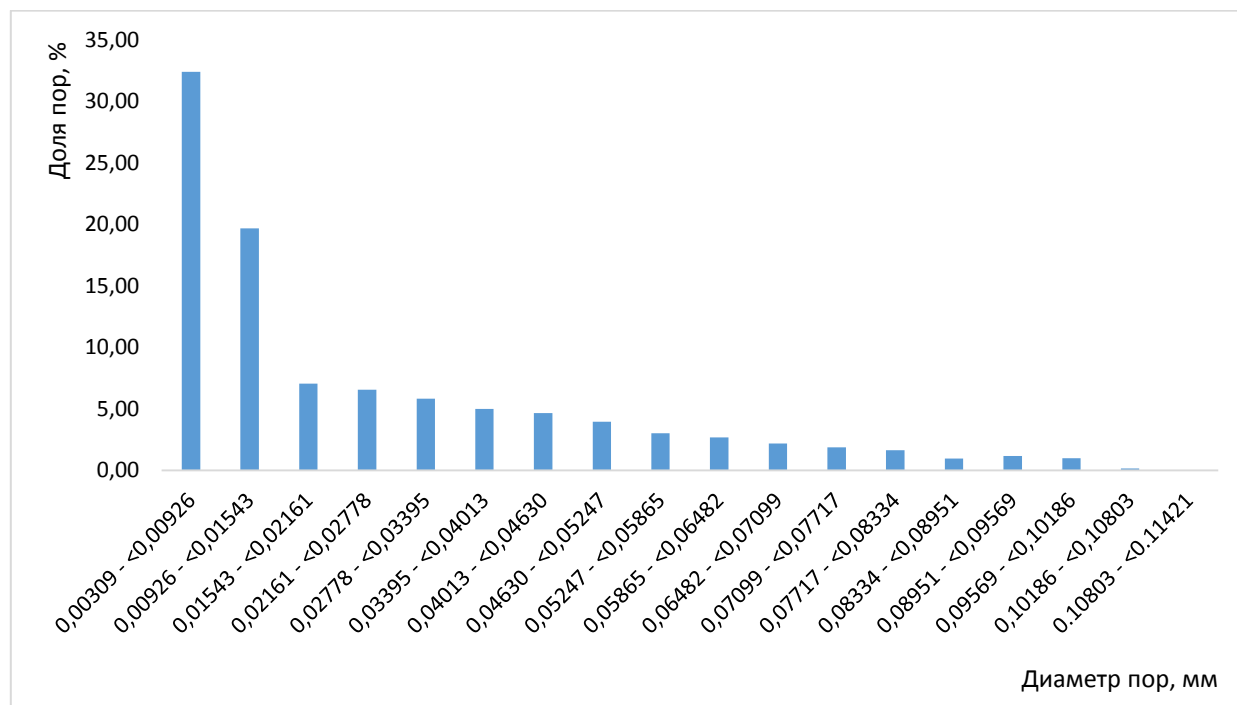


Рис. 3.9 Распределение пор по размерам в грануле NPK- удобрения марки 15-15-15

Сырьевые компоненты, вводимые в фосфатную пульпу при производстве сложных удобрений (сульфат и нитрат аммония, хлорид калия, карбамид, микроэлементы), могут оказывать различное влияние на структуру гранул продукта. Это определяется как способом введения (в сухом виде в поток ретура или в виде раствора или плава), так и характеристиками вводимого сырья (фракционным составом, влажностью и др.).

С применением неразрушающих методов анализа исследована структура гранул ряда образцов NPK и NP(S), произведенных по схеме с АГ-СБ с вводом сырьевых компонентов (хлористого калия и части сульфата аммония) в поток ретура. На рисунке 3.10 приведено томографическое сечение гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 производства АО «Апатит» (кристаллы KCl представлены белым цветом, кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – темно-серым). Максимальной рентгеновской плотности на представленных томографических срезах соответствует белый цвет, минимальной (воздух) – черный. На основании данных, полученных с применением микротомографии можно заключить, что в образцах NPK- и NPS-удобрений кристаллы сульфата аммония и хлористого калия распределены по объему гранул достаточно равномерно и практически не растворяются в фосфатной пульпе (границы кристаллов четко выражены), а имеющиеся в грануле поры не связаны с низкой смачиваемостью KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

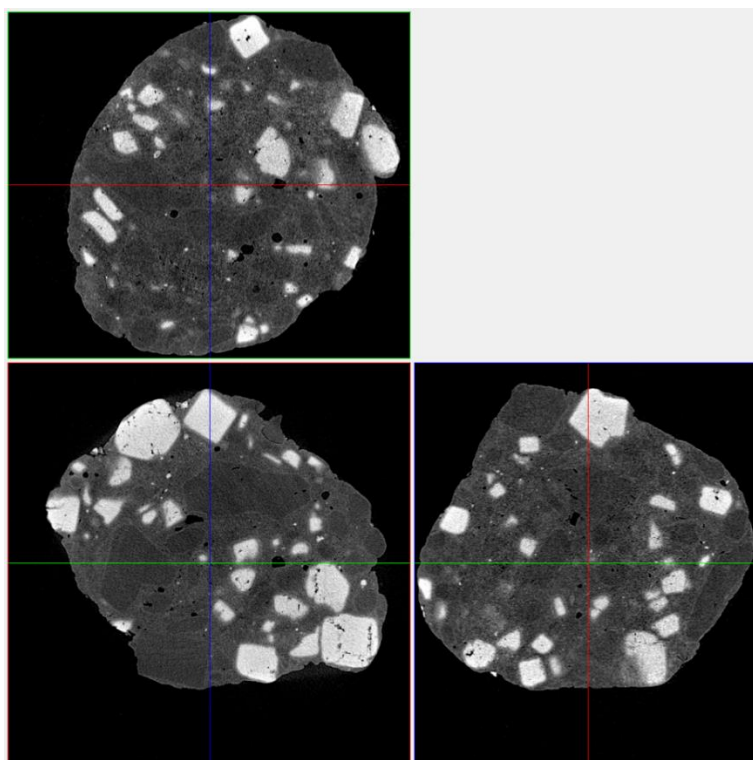


Рисунок 3.10 Томографическое сечение гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15

Это подтверждается и анализом сколов гранул методом СЭМ. На рисунке 3.12 приведена микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15, на рис. 3.13 - распределение химических элементов по сколу гранулы (зеленым цветом обозначен фосфор, желтым – сера, красным - хлор, синим – калий). Видно, что структура гранулы достаточно плотная, кристаллы сульфата аммония и хлорида калия равномерно распределены по объему гранулы.

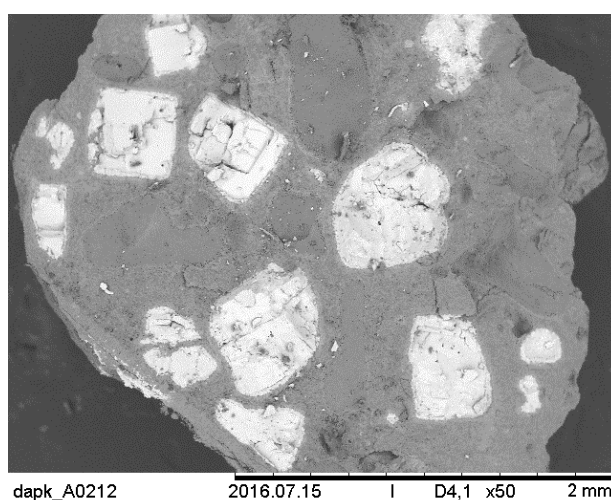


Рисунок 3.11 Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15

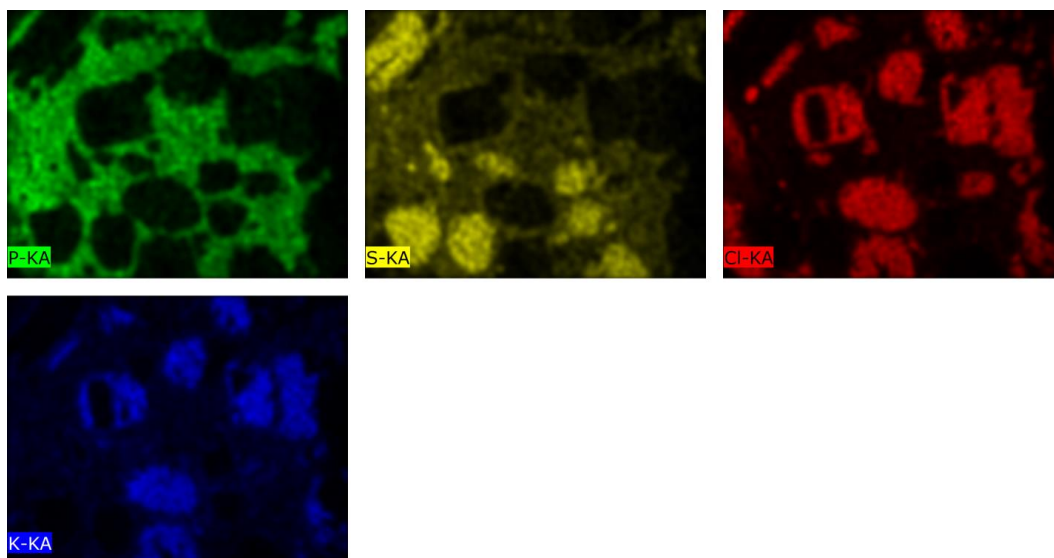
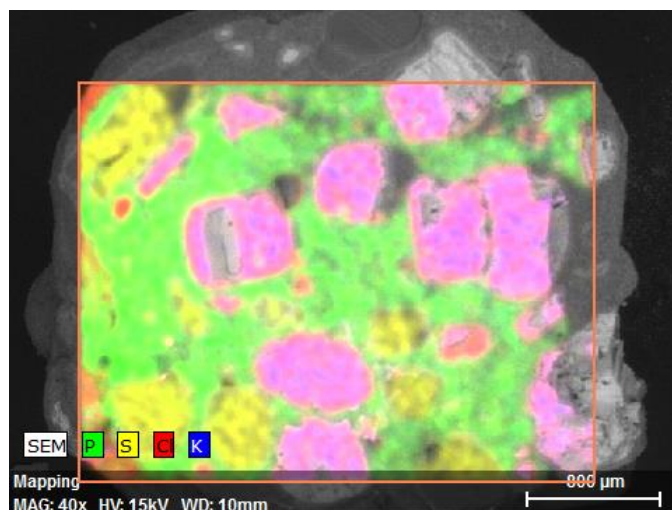


Рисунок 3.12 Распределение химических элементов по сколу гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15

Анализ сколов гранул мелкой фракции (1-2 мм) сложных NP(S) и NPK-удобрения подтверждает, что вводимые KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ хорошо смачиваются фосфатной пульпой. На рисунке 3.13 представлено распределение химических элементов по сколам гранул мелкой фракции NPS-удобрения марки 20-20 (14). Видно, что гранулы представляют собой кристаллы сульфата аммония, покрытые тонкой (толщиной до 20-40 мкм) пленкой фосфатной пульпы.

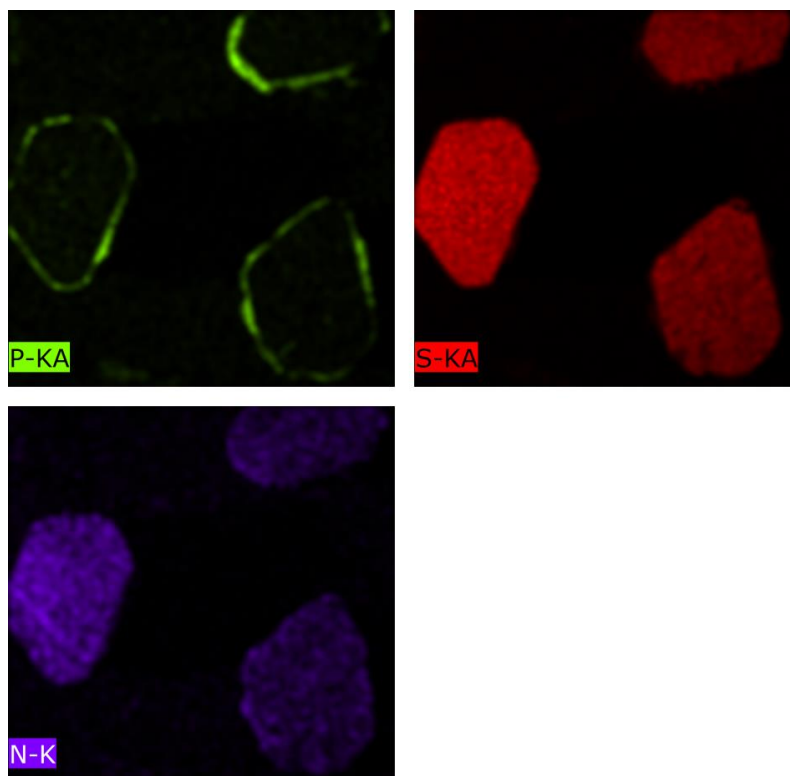
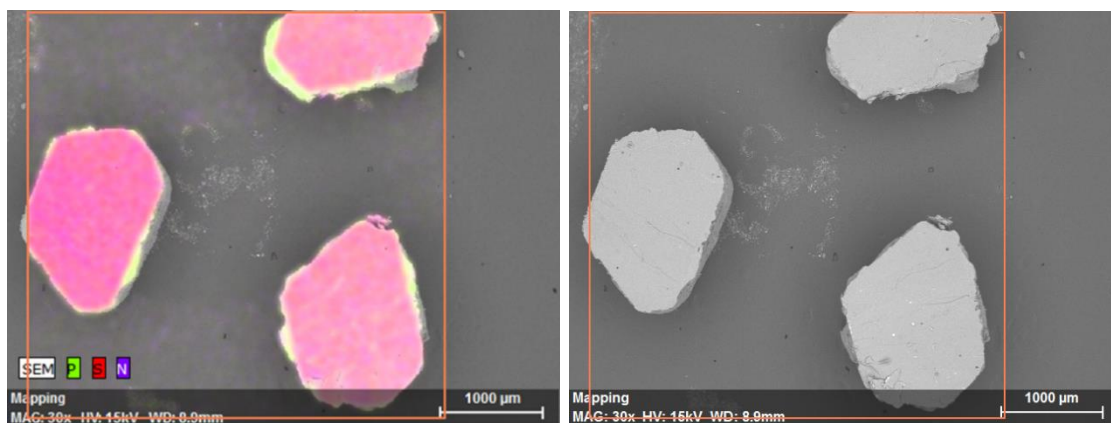


Рисунок 3.13 Распределение химических элементов по сколу гранулы NPS-удобрения марки 20-20 (14)

Дополнительно методом СЭМ и рентгенофлуоресцентного микроанализа сколов гранул проведена оценка поверхностной пористости ряда образцов удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ. На рис. 3.14 приведена микрофотография скола гранулы NPK–удобрения марки 15-15-15, обработанного индустриальным маслом И-40, и распределение по сколу фосфора и углерода. Видно, что пор на поверхности гранулы практически нет. Однако, из-за наличия неровностей на поверхности гранулы, масло скапливается в углублениях, что снижает эффективность обработки.

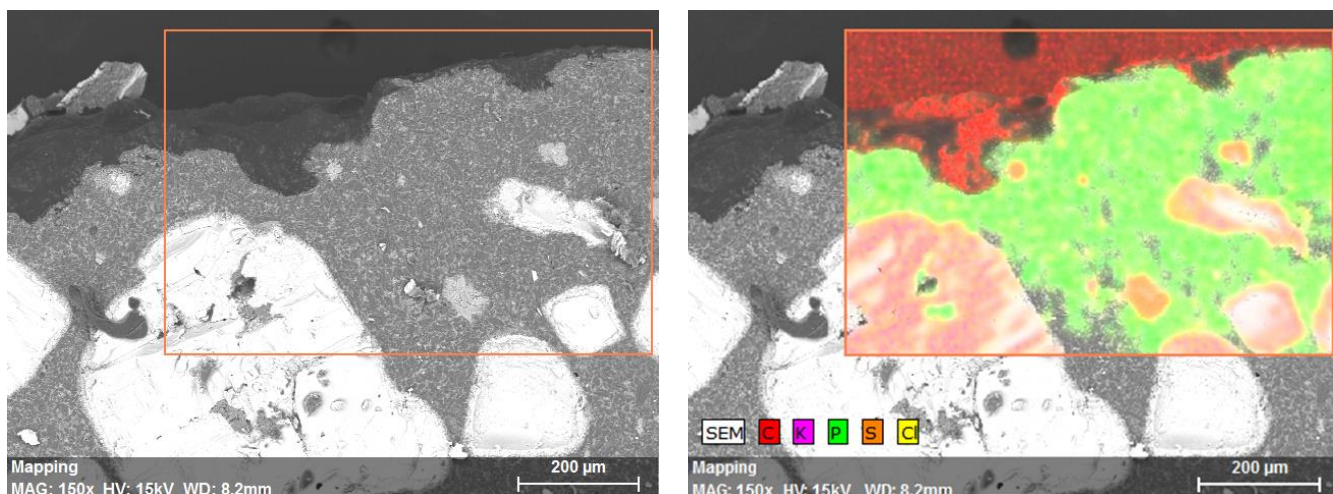


Рисунок 3.14 Микрофотография и распределение химических элементов по сколу гранулы NPK–удобрения 15-15-15, обработанного маслом И-40 (увеличение x150)

Более подробно влияние вводимых в состав сложных удобрений сырьевых компонентов на физико-механические и структурно механические свойства продукта рассмотрены в четвертой и пятой главах.

3.3 Исследование влияния структуры гранул на их статическую прочность.

Для исследования влияния дефектов структуры гранул на их статическую прочность был проведен ряд опытов томографической съемки гранул NP-, NPS- и NPK- удобрений во время их разрушения. Съемка проводилась на микротомографе SkyScan1172 с помощью специализированного столика нагружения (рис. 3.15).

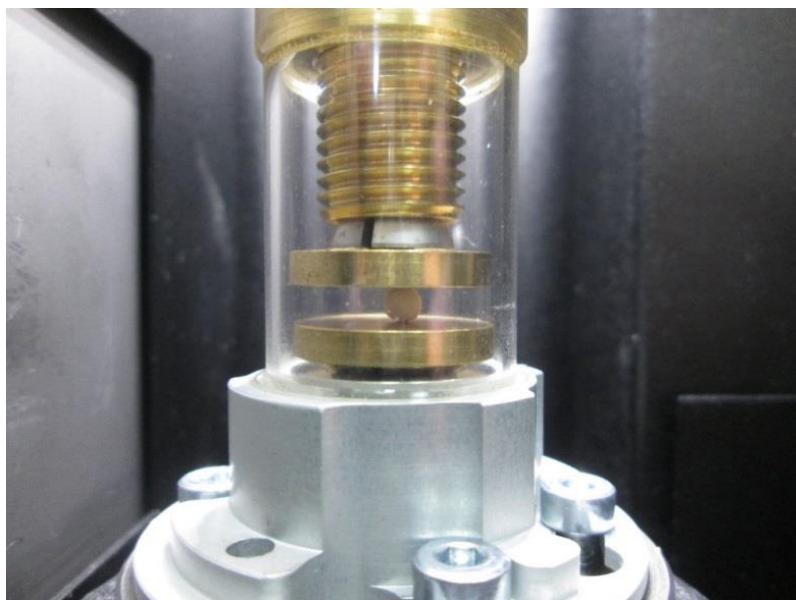


Рисунок 3.15 Томографическая съемка гранулы удобрения в процессе разрушения

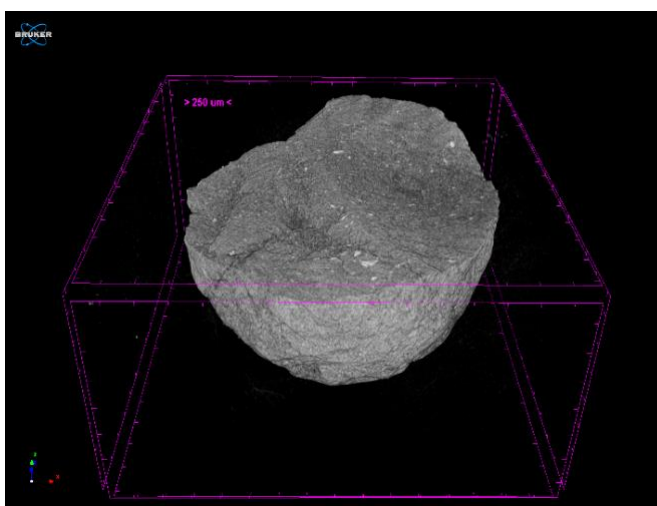


Рисунок 3.16 Томографическое сечение осколка гранулы ДАФ 18-46

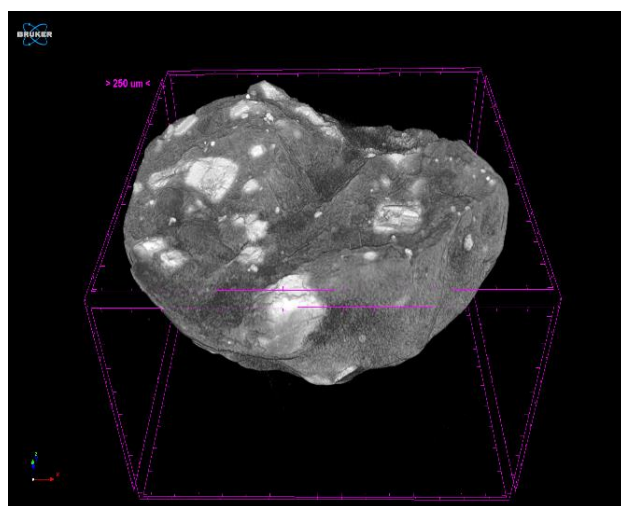


Рисунок 3.17 Томографическое сечение осколка гранулы NPK 15-15-15

Установлено, что практически все исследованные гранулы начинали разрушаться по вертикальной плоскости, а не по дефектам структуры. Это подтверждается формой сколов (см. рис. 3.18), а также тем фактом, что наиболее крупные поры, присутствующие в грануле до разрушения, можно наблюдать и в её обломках (см. рисунок 3.17-3.18). Таким образом, в общем случае, при отсутствии множественных крупных дефектов (трещин и пор диаметром более 200-300 мкм) прочность гранул сложных удобрений определяется прочностью и влажностью фосфатной части.

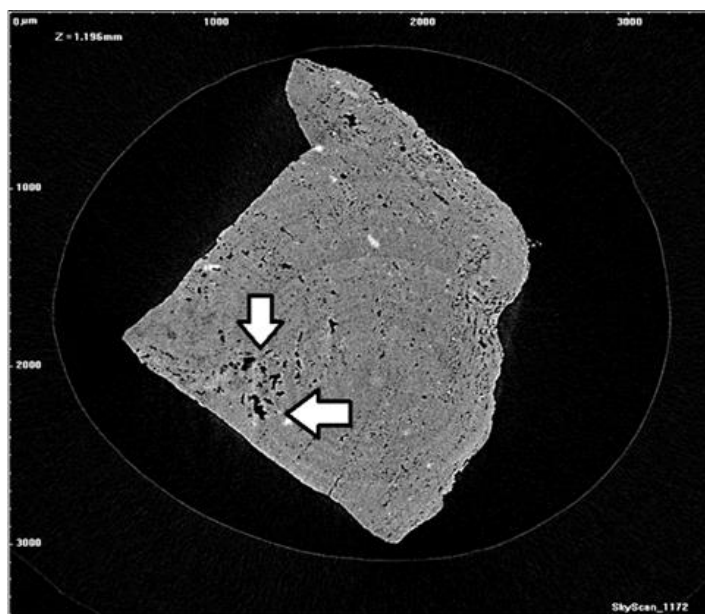


Рисунок 3.18 Томографическое сечение осколка гранулы МАФ 12-52

Другой характер разрушения наблюдался для гранул NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой карбамида (1,4 % масс.). Ввод карбамида осуществлялся в виде гранул в поток ретура. У данной марки по сравнению со стандартной маркой NPK 15-15-15 наблюдается снижение прочности гранул с 6,3 до 3,8 МПа, а также уменьшение насыпной плотности удобрения от 1,0 до 0,94 т/м³. На рисунке 3.19 приведено томографическое сечение гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой карбамида. Видно, что в грануле присутствуют крупные трещины и поры, общая пористость по данным рентгеновской микротомографии достигает 13-15% (для стандартной марки NPK 15-15-15 без добавки карбамида общая пористость составляет 1,5-3%).

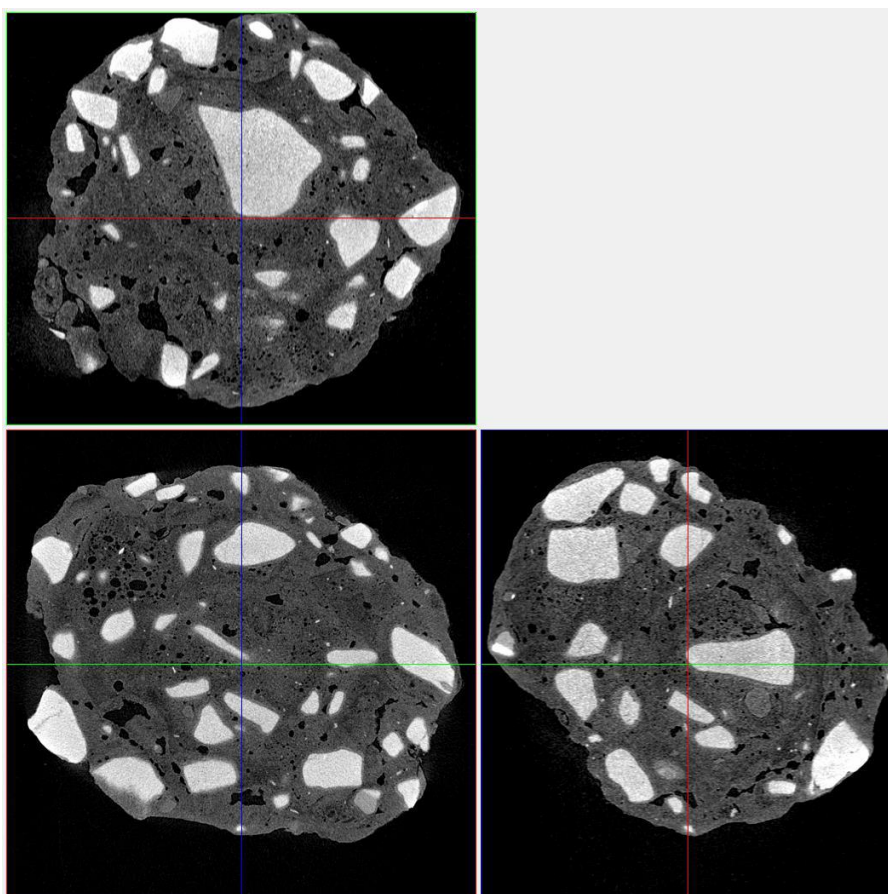


Рисунок 3.19 Томографический срез гранулы NPK-удобрения 15-15-15 с добавкой карбамида

В таблице 3.4 приведены морфометрические показатели для гранул NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой карбамида (средние значения для 5 гранул). Видно, что практически вся пористость приходится на внутренние поры.

Таблица 3.4 Морфометрические показатели для гранул NPK-удобрения марки 15-15-15 с добавкой карбамида

Разрешение съемки, мкм/пиксель	3,0
Общий объем внутренних пор, мм ³	0,91
Внутренняя пористость, %	10,3±0,1
Общий объем пор, мм ³	0,98
Общая пористость, %	10,8±0,1

Появление крупных пор в данном случае, вероятно, обусловлено низкой термической стабильностью карбамида. Плавление карбамида начинается приблизительно при 132⁰С. В процессе гранулирования образуются крупные агломераты

из налипшего на плав карбамида продукта, которые измельчаются в дробилке и вместе с ретуром вновь попадают в АГ. Многократное повторение этого цикла приводит к перегреву и термическому разложению карбамида. 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 [100]. При температуре более 140°C в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и паров воды происходит разложение карбамида, сопровождающееся выделением аммиака и углекислого газа. Выделяющиеся газообразные продукты разложения способствуют разрушению структуры гранул и образованию крупных пор.

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образца NPK-удобрения подтверждают данное предположение. На рисунках 3.20-3.21 представлены термограммы образцов NPK-удобрения марки 15-15-15 без добавки карбамида и с добавкой карбамида.

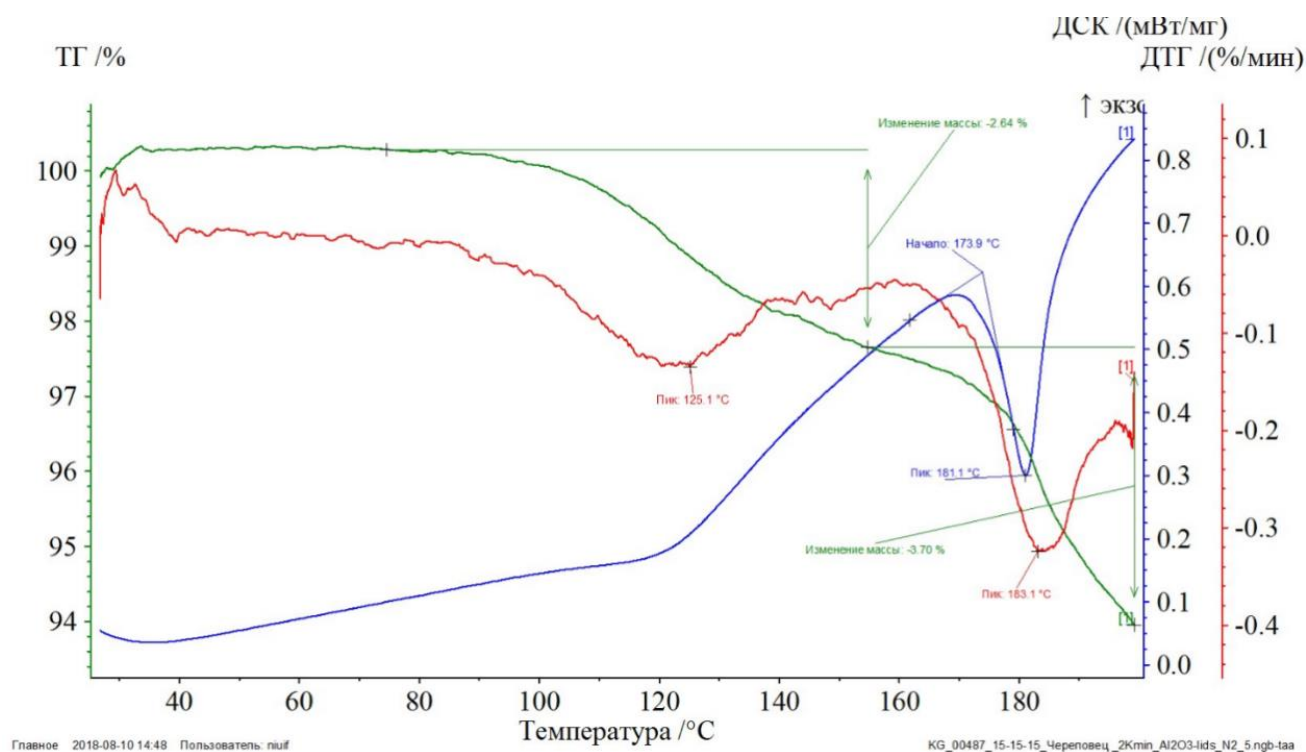


Рисунок 3.20 Термограмма образца NPK-удобрения 15-15-15 без добавки карбамида

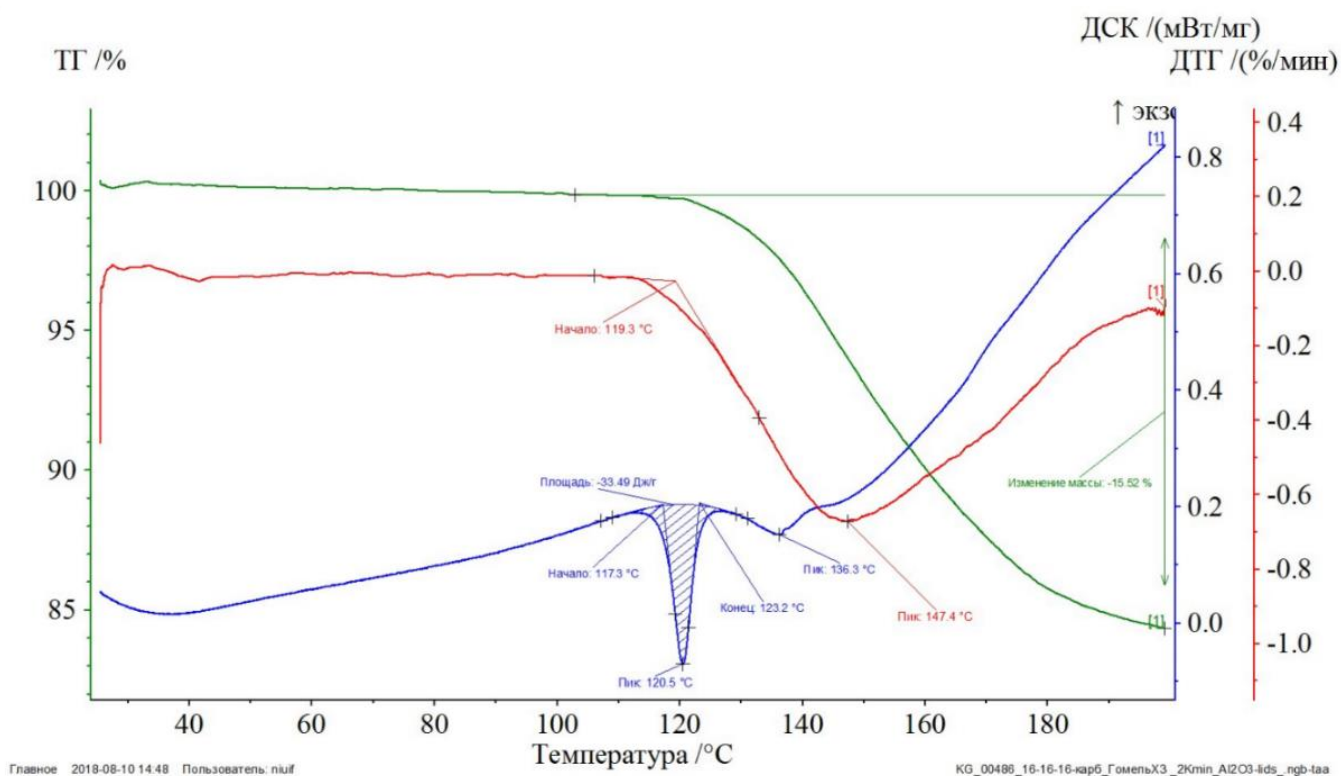


Рисунок 3.21 Термограмма образца НРК-удобрения 15-15-15 с добавкой карбамида

Видно, что для исследованных образцов кривые имеют разный вид. Для НРК-удобрения без карбамида тепловой эффект при $183,1^{\circ}\text{C}$ соответствует разложению диаммонийфосфата. Для карбамидсодержащего образца первый пик на кривой ДТА ($120,5^{\circ}\text{C}$) соответствует, очевидно, плавлению и последующему разложению карбамида и двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ [100, 101]. При этом при увеличении скорости нагрева до $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ пик смещается в сторону более низких температур ($90-95^{\circ}\text{C}$).

Разрушение гранул с подобным типом структуры – то есть с множеством крупных пор и трещин – происходит в основном по крупным порам, на что указывает форма осколков гранул (см. рис. 3.22).

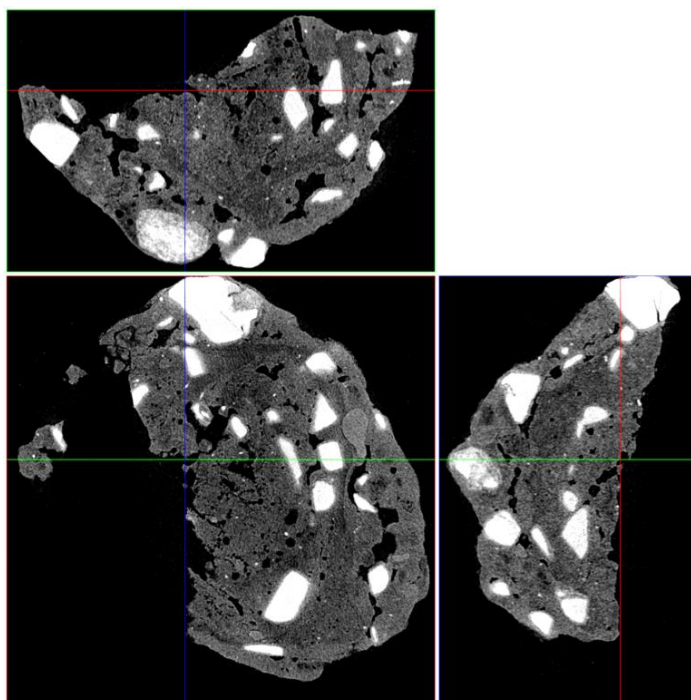


Рисунок 3.22 Томографическое сечение осколка гранулы NPK 15-15-15 с добавкой карбамида

Исходя из вышеизложенного, во избежание термического разложения карбамида и разрушения структуры гранул рекомендовано вести сушку в мягком режиме, температура продукта не должна превышать 90°C . Целесообразно также рассмотреть возможность введения карбамида в мелкодисперсном виде либо в виде плава для более равномерного его распределения и исключения образования агломератов.

Заключение

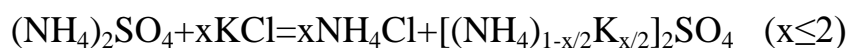
1. С применением метода рентгеновской микротомографии впервые получены и обобщены экспериментальные данные о внутренней структуре гранул сложных минеральных удобрений, оценена пористость, характер распределения пор и компонентов гранул по объему.
2. Показано, что структура гранул и характер распределения 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 (диаметр до 100 мкм) поры.
3. При отсутствии крупных дефектов прочность гранул сложных удобрений, полученных по схеме с АГ с вводом сырьевых компонентов в поток ретурра, определяется прочностью и влажностью фосфатной части. В случае наличия многочисленных крупных (более 200-300 мкм) пор и трещин в структуре гранул удобрений их прочность значительно (до 2-х раз) снижается.
 4. При производстве NPS+S-удобрения с добавкой элементной серы для повышения смачиваемости вводимой серы и улучшения за счет этого структуры гранул рекомендовано введение в технологический процесс высокоактивных ПАВ. При использовании в качестве ПАВ «Лапрола ПД-1» удалось увеличить равномерность распределения серы в объеме гранул и снизить пористость гранул продукта с 7,5 % до 2,4-2,7%.
 5. Показано, что при производстве NP-и NPS-удобрений по схеме с обратной нейтрализацией имеющиеся дефекты структуры гранул (трещины и поры) не ухудшают физико-механические характеристики продукта, что позволяет рекомендовать данную схему к применению и тем самым увеличить производительность на 20-25%
 6. Выявлено, что в гранулах NPK- и NP(S)-удобрений, производимых по схеме АГ-СБ, кристаллы сульфата аммония и хлористого калия распределены равномерно, а имеющиеся в гранулах поры не связаны с низкой смачиваемостью вводимых KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 7. При выпуске NPK-удобрений с добавкой карбамида, учитывая его низкую термическую стабильность, рекомендовано избегать перегрева продукта за счет более мягкого режима сушки (температура продукта не более 90°C). Целесообразно также рассмотреть возможность введения карбамида в мелкодисперсном виде либо в виде плава.

ГЛАВА 4

Влияние фазового состава сложных удобрений на их физико-механические свойства

Определение фазового состава минеральных удобрений имеет важное практическое значение, поскольку фазовый состав продукта во многом обуславливает его потребительские свойства. Согласно некоторым авторам [12], слеживаемость сложных является результатом поверхностной диффузии в зону контакта гранул некоторых наиболее подвижных солей, например, NH_4Cl , образующегося в результате обменных реакций между компонентами удобрения по реакциям:



Современные неразрушающие методы исследования позволяют более полно исследовать структуру и состав гранул сложных удобрений и проверить предположение о протекании обменных реакций в них. На рисунке 4.1 представлена микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15, полученного по схеме с АГ-СБ. На сколах хорошо просматриваются кристаллы KCl (белого цвета) и кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (тёмно-серые), сохранившиеся в неизменном виде.

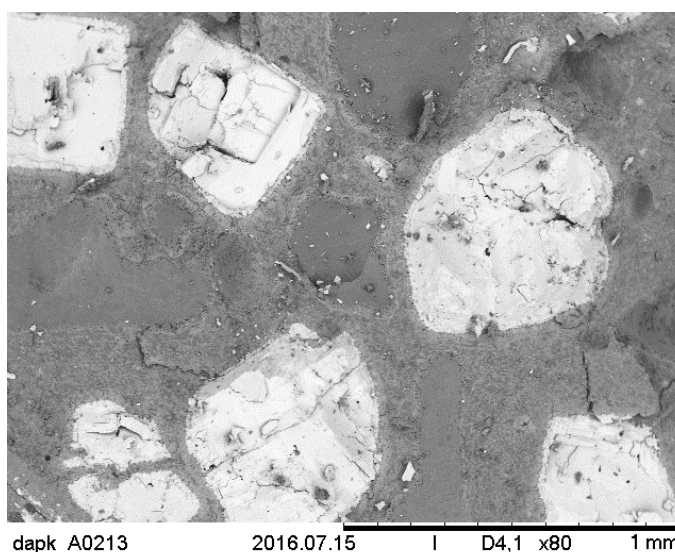


Рисунок 4.1 Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения 15-15-15, увеличение x80

Карты распределения химических элементов по сколам гранул и метод рентгеновской микротомографии также указывает на сохранность кристаллов KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в исследованных гранулах (см. рис. 3.1, 4.2).

Обнаружено, что имеется расхождение результатов рентгенофазового анализа NPK-удобрений [41-42] с данными, полученными с помощью неразрушающих методов анализа. Так, согласно имеющимся литературным данным, в NPK-удобрении марки 15-15-15 до 40% хлористого калия реагирует с образованием NH_4Cl либо твердого раствора по уравнению $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + x\text{KCl} = x\text{NH}_4\text{Cl} + [(\text{NH}_4)_{1-x/2}\text{K}_{x/2}]_2\text{SO}_4$ ($x \leq 2$).

На основании же результатов, полученных с применением СЭМ, можно заключить, что обменные реакции в гранулах протекают только на границах кристаллов KCl в незначительной степени (в реакцию вступает не более 2-3% масс. от общего количества KCl). Оценка производилась для ряда образцов NPK-удобрений расчетным методом по площади кристаллов KCl и картам распределения элементов. Рассчитывалось отношение площади зоны протекания обменных реакций на границе кристаллов к общей площади кристаллов (см. рисунок 4.2).

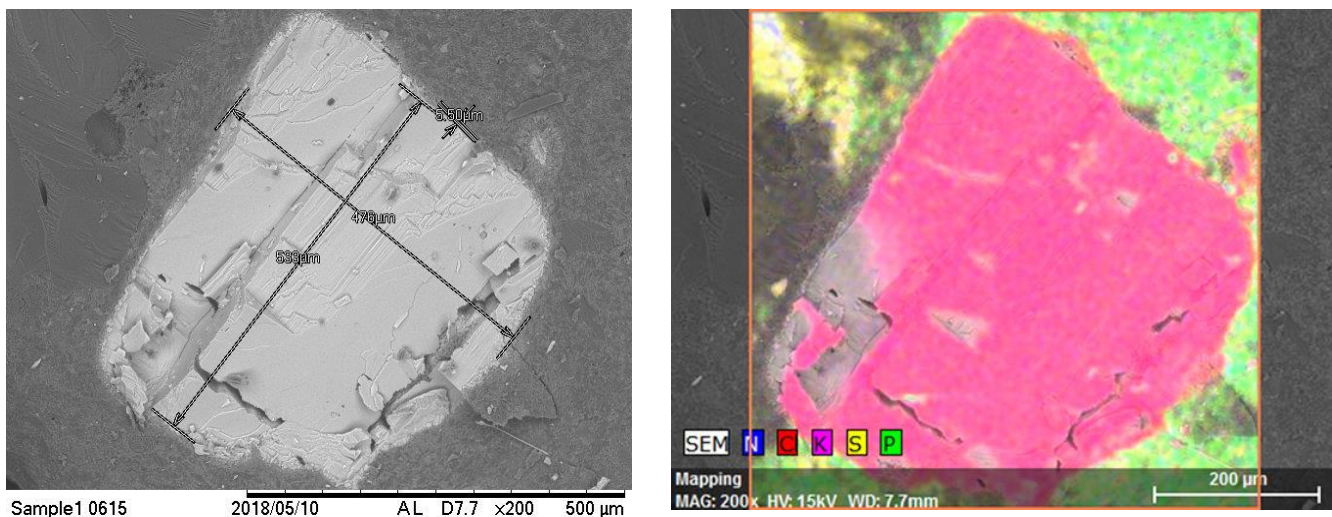


Рисунок 4.2 Микрофотография кристалла KCl на сколе гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 (увеличение x500) и распределение химических элементов

Структуру и распределение химических элементов в гранулах минеральных удобрений исследовали также на рентгенофлуоресцентном микроскопе-микронзонде РАМ-30μ производства фирмы АО «Научные приборы» (Россия). В РАМ-30μ реализовано два способа изучения образцов:

- возбуждение и регистрация рентгеновской флуоресценции;
- измерение рентгеновского потока, проходящего через исследуемый образец - рентгеноскопия.

Проведение измерений возможно как в точке, так и по площади методом сканирования. На рисунке 4.3 представлены распределения интенсивностей $K\ K\alpha$ и $Cl\ K\alpha$ по поверхности скола гранулы.

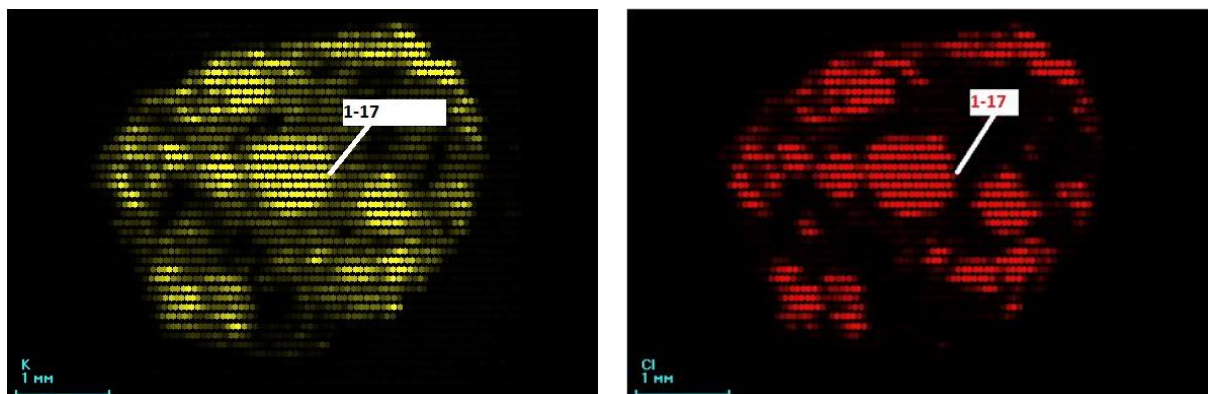


Рисунок 4.3 Распределение интенсивностей $K\ K\alpha$ (а), $Cl\ K\alpha$ (б) в грануле НРК (15-15-15)

Видно, что карта распределения Cl совпадает с картой распределения K , следовательно, кристаллы KCl сохраняются в грануле. Однако, исходя из полученных данных, калий, помимо кристаллов KCl , содержится также и в фосфатной части (это связано с уносом части KCl в виде пыли в систему абсорбции).

Для оценки сохранности кристаллов KCl в грануле были сняты спектры 17 точек на границе кристалла (см. рис. 4.3), расстояние между соседними точками составляло 20 мкм. На рисунке 4.4 приведены полученные спектры (без промежуточных точек, чтобы избежать наложения спектров). Видно, что интенсивности K и Cl изменяются в основном синхронно, что говорит о сохранности кристаллов KCl в грануле.

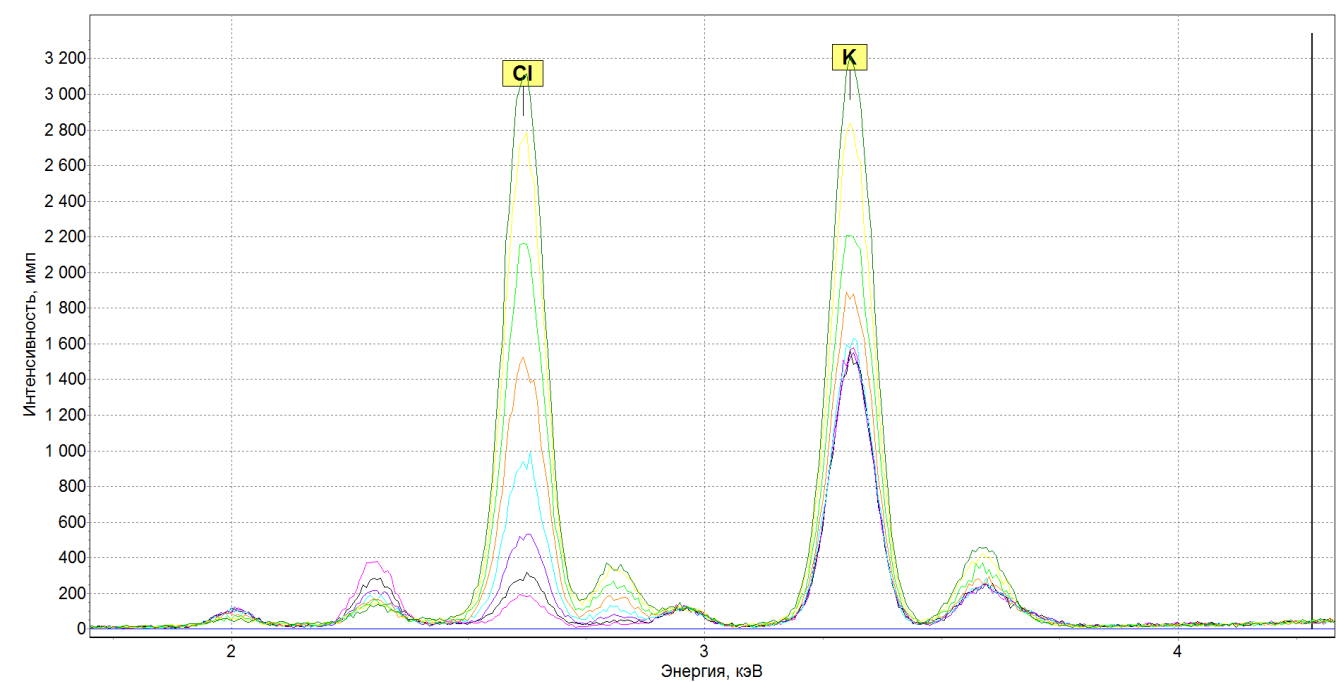


Рисунок 4.4 Спектр точек с максимальной интенсивностью К К α и Cl К α

Противоречие полученных данных с литературными источниками объясняется, вероятно, искажением фазового состава образцов на этапе пробоподготовки при проведении рентгенофазового анализа. При растирании частиц образца происходит их механоактивация, то есть увеличение активности материала в результате воздействия на него механической и тепловой энергии [78, 102], в результате чего вероятно протекание конверсионных твердофазных реакций.

С целью проверки этой гипотезы методом рентгенофазового анализа на первом этапе был определён фазовый состав образцов NPK-удобрений марки 15-15-15 и марки 16-16-16 (с добавкой аммиачной селитры). Растирание образцов проводили в агатовой ступке. Полученные порошки пропускали через сито с размером ячейки 80 мкм. Результаты анализа представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Фазовый состав образцов NPK-удобрений марок 15-15-15 и 16-16-16 (данные ФГУП «ВИМС»)

Образец	Фаза	Содержание, % масс.
NPK 15-15-15	KCl	2,5
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	19
	NH_4Cl	15
	$(\text{NH}_4)_{0,3}\text{K}_{0,7})_2\text{SO}_4$	6,5
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6,5
	Рентгеноаморфная фаза	38,5
NPK 16-16-16	KCl	6
	NH_4NO_3	3
	NH_4Cl	9,5
	$(\text{NH}_4)_{0,69}\text{K}_{0,31})_2\text{SO}_4$	10
	KNO_3	-
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	14,5
	$\text{K}_{1,83}(\text{NH}_4)_{0,17}\text{SO}_4$	8
	Рентгеноаморфная фаза	59

В исследуемых образцах обнаружены твёрдые растворы $((\text{NH}_4)_x\text{K}_y)_2\text{SO}_4$, а также NH_4Cl , что согласуется с имеющимися литературными данными.

Для оценки влияния процесса пробоподготовки при проведении анализа порошковым методом на фазовый состав образца определяли состав смесей реактивных солей хлорида калия и сульфата аммония квалификации х.ч., приготовленных в соотношении 1:1 (по массе) и высушенных до постоянной массы, растёртых совместно и по отдельности. Таким же образом была проанализирована смесь хлорида KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, и смесь KCl и NH_4NO_3 . Качественный и количественный анализ был проведён в аналитической лаборатории Управления контроля качества АО «Апатит» (АЛ УКК) на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu и в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Федоровского (ФГУП «ВИМС») на дифрактометре X-pert фирмы Phillips. В таблице 4.2 представлены результаты анализа образцов смеси KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. С целью

снижения влияния перетирания на его фазовый состав, исследуемые смеси были совместно растёрты в спирте, а смесь KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ дополнительно совместно растёрта в ацетоне.

Таблица 4.2 Результаты рентгенофазового анализа модельных смесей KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Способ подготовки смеси KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	АЛ УКК «Апатит»		ФГУП «ВИМС»	
	Фазовый состав	Содержание, % масс. (метод Рит-вельда)	Фазовый состав	Содержание, % масс. (метод внутреннего стандарта)
Растёрты по отдельности в сухом виде	KCl	49,1	KCl	50,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	48,2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	34,0
	NH_4Cl	0,9	NH_4Cl	1,5
	$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	1,8	$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	2,5
	-	-	$((\text{NH}_4)_{0,31}, \text{K}_{0,69})_2\text{SO}_4$	Менее 1
	-	-	Рентгеноаморфная фаза	11,0
Растёрты совместно в сухом виде	KCl	23,7	KCl	50,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	46,7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	33,0
	NH_4Cl	5,2	NH_4Cl	2,0
	$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	3,6	$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	2,5
	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$	20,9	$((\text{NH}_4)_{0,31}, \text{K}_{0,69})_2\text{SO}_4$	2,0
	-	-	Рентгеноаморфная фаза	10,5
Растёрты совместно в спирте	KCl	26,3	KCl	30,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	42,2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15,0
	NH_4Cl	7,4	NH_4Cl	9,0
	$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	6,8	$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	8,5
	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$	17,4	$((\text{NH}_4)_{0,31}, \text{K}_{0,69})_2\text{SO}_4$	1,5
	-	-	Рентгеноаморфная фаза	36,0
Растёрты совместно в ацетоне	Измерения не проводились		KCl	44,0
			$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25,5
			NH_4Cl	7,0
			$((\text{NH}_4)_{0,30}, \text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$	6,0
			$((\text{NH}_4)_{0,31}, \text{K}_{0,69})_2\text{SO}_4$	3,0
			Рентгеноаморфная фаза	14,5

Рентгенофазовый анализ смеси хлорида калия и сульфата аммония, растертых отдельно, показал присутствие в образцах некоторого количества хлорида аммония и твёрдых растворов. Это свидетельствует о протекании твердофазной реакции между исходными компонентами. Совместное растирание в сухом виде приводит к увеличению содержания NH_4Cl , $((\text{NH}_4)_{0,30},\text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$ и $((\text{NH}_4)_{0,31},\text{K}_{0,69})_2\text{SO}_4$. Увеличение содержания NH_4Cl и $((\text{NH}_4)_{0,30},\text{K}_{0,70})_2\text{SO}_4$ наблюдается и при использовании спирта или ацетона во время растирания образца.

На дифрактограммах смеси KCl с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, растёртых совместно (в сухом виде, спирте и ацетоне), были обнаружены линии ($d=3,17\text{\AA}$) рядом с линиями калия хлористого ($d=3,15\text{\AA}$), вероятно, соответствующие твёрдому раствору $(\text{NH}_4,\text{K})\text{Cl}$ (рис. 4.5).

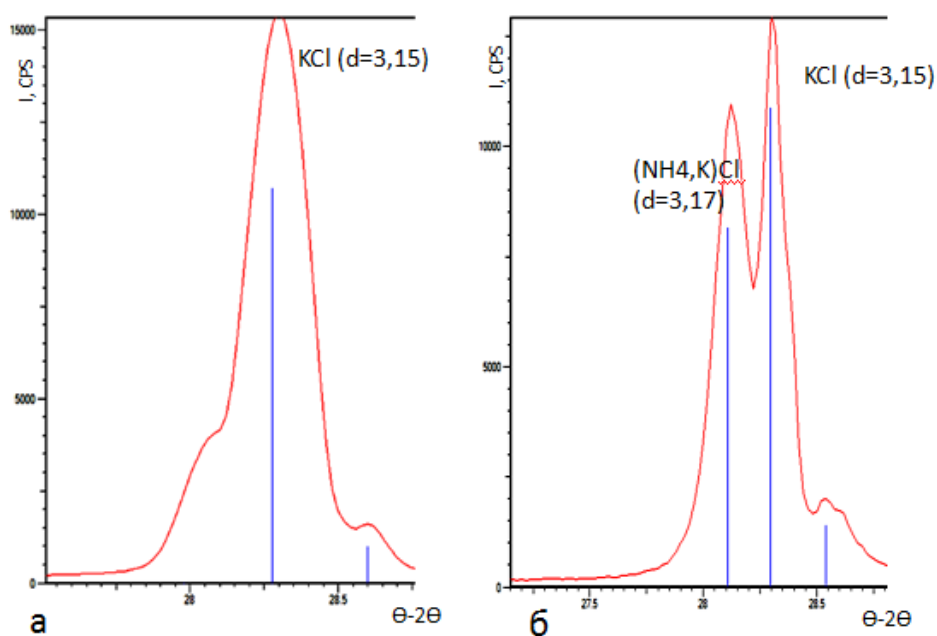


Рисунок 4.5 Участок дифрактограммы смеси KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растёртых отдельно (а) и растёртых совместно в сухом виде (б)

Результаты рентгенофазового анализа смеси KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, растёртых отдельно и совместно, представлены в таблице 4.3. Во всех образцах смеси KCl с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ обнаружены твёрдые растворы $((\text{NH}_4)_{1-x/2},\text{K}_{x/2})_2\text{HPO}_4$. В образцах, где растирание исходных компонентов проводилось совместно, отмечается значительное увеличение содержания твёрдых растворов. Следует отметить отсутствие линий,

характерных для хлорида аммония. Так же, как и в случае совместного растирания смеси KCl с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, на дифрактограммах смеси KCl с $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ отмечаются линии рядом с линиями хлорида калия, принадлежащие, вероятно, твёрдому раствору $(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$.

Совместное растирание KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ в спирте не оказывает значительного влияния на образование $((\text{NH}_4)_{1-x/2}, \text{K}_{x/2})\text{H}_2\text{PO}_4$.

Таблица 4.3 Результаты рентгенофазового анализа модельных смесей KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$

Способ подготовки смеси KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	АЛ УКК АО «Апатит»		ФГУП «ВИМС»	
	Фазовый состав	Содержание, % масс. (метод Ритвельда)	Фазовый состав	Содержание, % масс. (метод внутреннего стандарта)
Растирты по отдельности в сухом виде	KCl	41,5	KCl	49,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	45,8	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	40,0
	$((\text{NH}_4)_{0,63}, \text{K}_{0,37})\text{H}_2\text{PO}_4$	5,5	$((\text{NH}_4)_{0,89}, \text{K}_{0,11})\text{H}_2\text{PO}_4$	10,0
	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$	7,2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,0
Растирты совместно в сухом виде	KCl	41,4	KCl	50,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	39,2	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	36,0
	$((\text{NH}_4)_{0,63}, \text{K}_{0,37})\text{H}_2\text{PO}_4$	11,4	$((\text{NH}_4)_{0,89}, \text{K}_{0,11})\text{H}_2\text{PO}_4$	7,0
	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$	20,9	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,0
Растирты совместно в спирте	KCl	38,0	KCl	50,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	41,9	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	36,0
	$((\text{NH}_4)_{0,63}, \text{K}_{0,37})\text{H}_2\text{PO}_4$	8,7	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4,0
	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$	11,4	$((\text{NH}_4)_{0,89}, \text{K}_{0,11})\text{H}_2\text{PO}_4$	10,0

Результаты определения фазового состава смеси KCl и NH_4NO_3 приведены в таблице 4.4. В обоих образцах смеси KCl с $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ обнаружены твёрдые растворы $((\text{NH}_4)_{1-x}, \text{K}_x)\text{NO}_3$ и NH_4Cl . В образцах, где растирание компонентов проводилось совместно, их содержание выше, что подтверждает ускорение протекания конверсионных процессов в результате механоактивации.

Таблица 4.4 Результаты рентгенофазового анализа модельных смесей KCl и NH₄NO₃

Способ подготовки смеси KCl и NH ₄ NO ₃	АЛ УКК «Апатит»		ФГУП «ВИМС»	
	Фазовый состав	Содержание, % масс. (метод Ритвельда)	Фазовый состав	Содержание, % масс. (метод внутр. стандарта)
Растёрты отдельно в сухом виде	KCl	46	KCl	48,9
	NH ₄ NO ₃	42,3	NH ₄ NO ₃	23,0
	(NH ₄) _{0,95} K _{0,05} NO ₃	3,7	(NH ₄) _{0,95} K _{0,05} NO ₃	3,5
	NH ₄ Cl	5,6	NH ₄ Cl	5,5
	KNO ₃	1,5	KNO ₃	7,2
	K _{0,952} (NH ₄) _{0,048} NO ₃	0,9	Рентгеноаморфная фаза	остальное
Растёрты совместно в сухом виде	KCl	41,8	KCl	49,0
	NH ₄ NO ₃	20,8	NH ₄ NO ₃	28,5
	(NH ₄) _{0,907} K _{0,093} NO ₃	20,7	(NH ₄) _{0,95} K _{0,05} NO ₃	9,5
	NH ₄ Cl	7,3	NH ₄ Cl	7,5
	K _{0,952} (NH ₄) _{0,048} NO ₃	9,4	KNO ₃	-
	Рентгеноаморфная фаза	-	Рентгеноаморфная фаза	остальное

Отмечено также, что при хранении растертой пробы отмечается изменение ее состава во времени: на рисунке 4.6 представлен участок дифрактограммы смеси KCl и (NH₄)₂SO₄, растёртых совместно, проанализированных в день приготовления и спустя 2 недели. Видно, что при анализе спустя 2 недели наблюдается появление пика, соответствующего твёрдому раствору (NH₄,K)Cl.

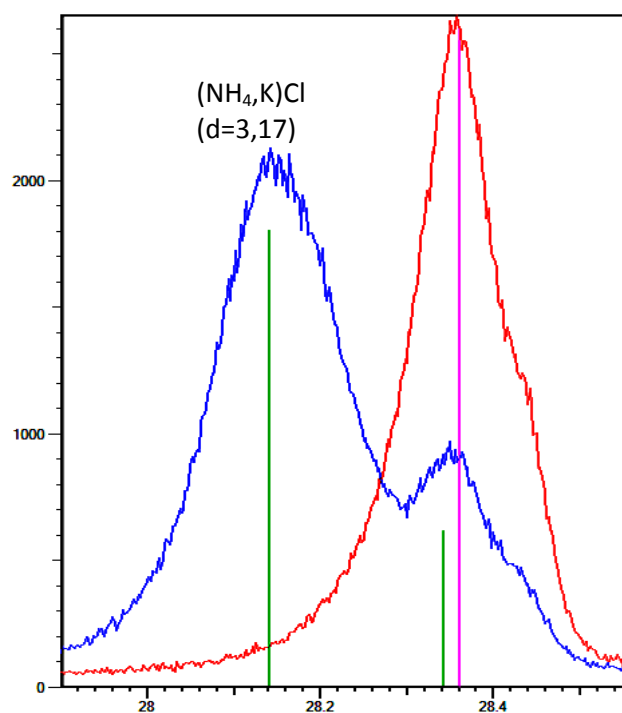


Рисунок 4.6 Участок дифрактограммы смеси KCl с NH₄ SO₄ растёртых совместно: красным цветом – анализ в день приготовления смеси, синим – анализ смеси через 14 дней

Таким образом, показано, что во всех исследуемых смесях, приготовленных разными способами, наблюдается протекание твердофазных реакций с образованием хлорида аммония и соединений изоморфно-замещённого типа – твёрдых растворов. При совместном растирании смесей отмечается увеличение содержания продуктов реакции, что свидетельствует об ускорении протекания реакций в результате механического воздействия на образцы в процессе пробоподготовки. Растирание образцов в присутствии химически инертной жидкости – спирта или ацетона – не устраняет влияния процесса пробоподготовки на протекание указанных реакций в образцах.

Следует обратить внимание, что полученные разными лабораториями результаты качественного и количественного анализа довольно существенно различаются. Различия обусловлены разными режимами сканирования и разным программным обеспечением для обработки рентгенограмм и поиска фаз, а также методами, применяемыми при анализе. Метод внутреннего стандарта основан на сравнении интенсивностей линий на дифрактограмме, принадлежащих определяемой фазе, с интен-

сивностями линий для эталонного вещества, количество которого в смеси заранее известно. Метод полнопрофильного анализа Ритвельда использует для уточнения и приближения теоретической линии всего профиля дифрактограммы к её экспериментальному профилю.

На основании полученных результатов можно заключить, что метод рентгенофазового анализа позволяет качественно исследовать состав сложных солевых систем, склонных к протеканию обменных реакций (в том числе, сложных минеральных удобрений). Однако, при количественном определении следует учитывать искажающее влияние процесса пробоподготовки на результат анализа. Для исследования фазового состава подобных солевых систем целесообразно помимо рентгенофазового и химического анализа применять неразрушающие методы контроля, такие как микротомография и электронная микроскопия.

Степень протекания обменных реакций между компонентами сложных удобрений в значительной степени зависит от способа производства и характеристик используемого сырья.

В работе исследованы NPK-удобрения, полученные по схеме с БГС с использованием флотационного (вариант 1) и галургического (вариант 2) хлористого калия. На рисунках 4.7 и 4.8 представлены микрофотографии сколов гранулы и распределение элементов. Видно, что в обоих случаях К и Сl присутствуют практически по всему объему гранулы. Это объясняется отсутствием циклонной очистки отходящих из БГС газов и в связи с этим - уносом значительной доли мелкой фракции KCl при сушке с потоком отходящих газов и последующим его возвращением с абсорбционной жидкостью в пульпу, диспергируемую в БГС. При этом обменные реакции между KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ начинаются еще в абсорбере и протекают в значительной степени.

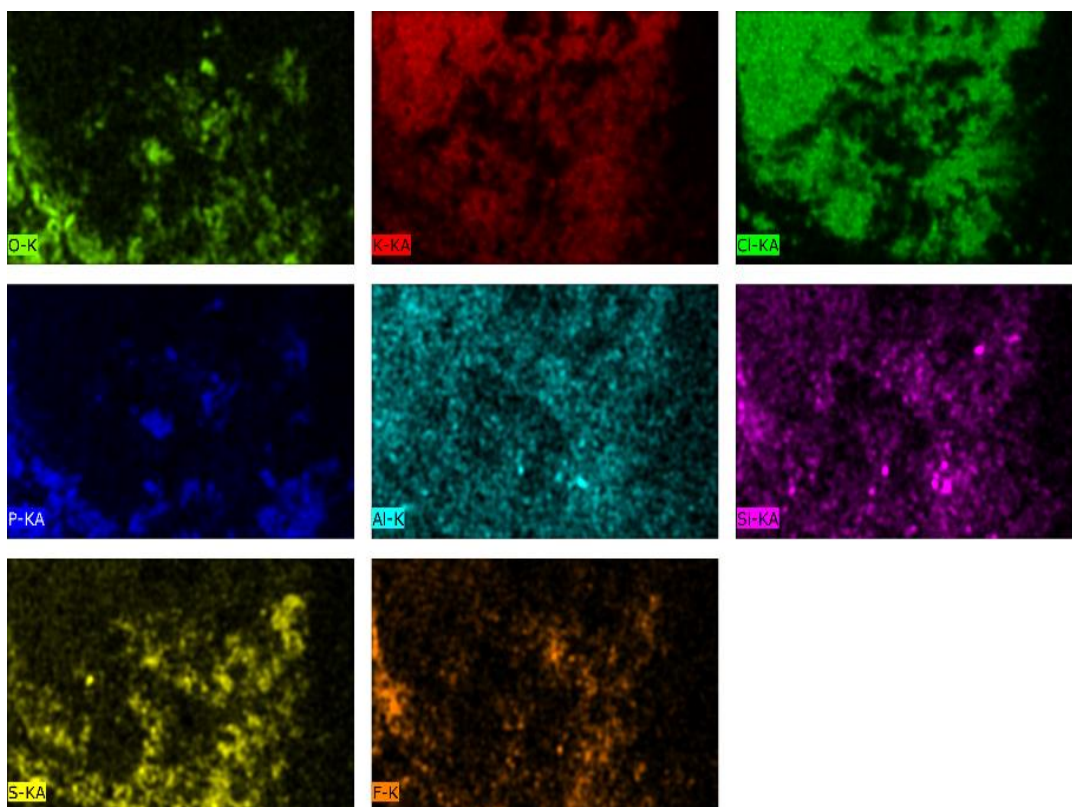
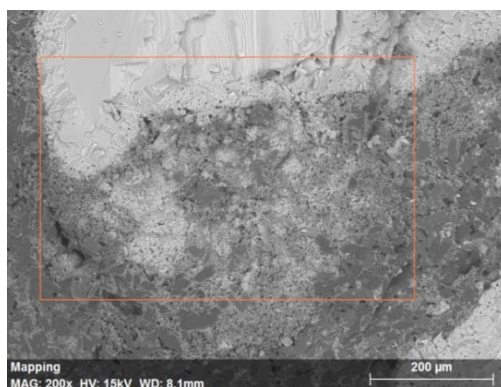


Рисунок 4.7 Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 9-25-25, полученного с использованием флотационного KCl и распределение элементов по сколу

В гранулах с галургическим хлоридом калия (рис. 4.8) границы кристаллов KCl более четкие, поскольку доля мелкой фракции (менее 0,5 мм) в галургическом KCl несколько меньше. Тем не менее, из-за уноса KCl в систему абсорбции K и Cl присутствуют в фосфатной части в значительном количестве. Таким образом, отсутствие циклонной очистки в технологической схеме может приводить к значительному возрастанию степени протекания обменных реакций между компонентами удобрений, и вследствие этого, к ухудшению потребительских свойств продукта.

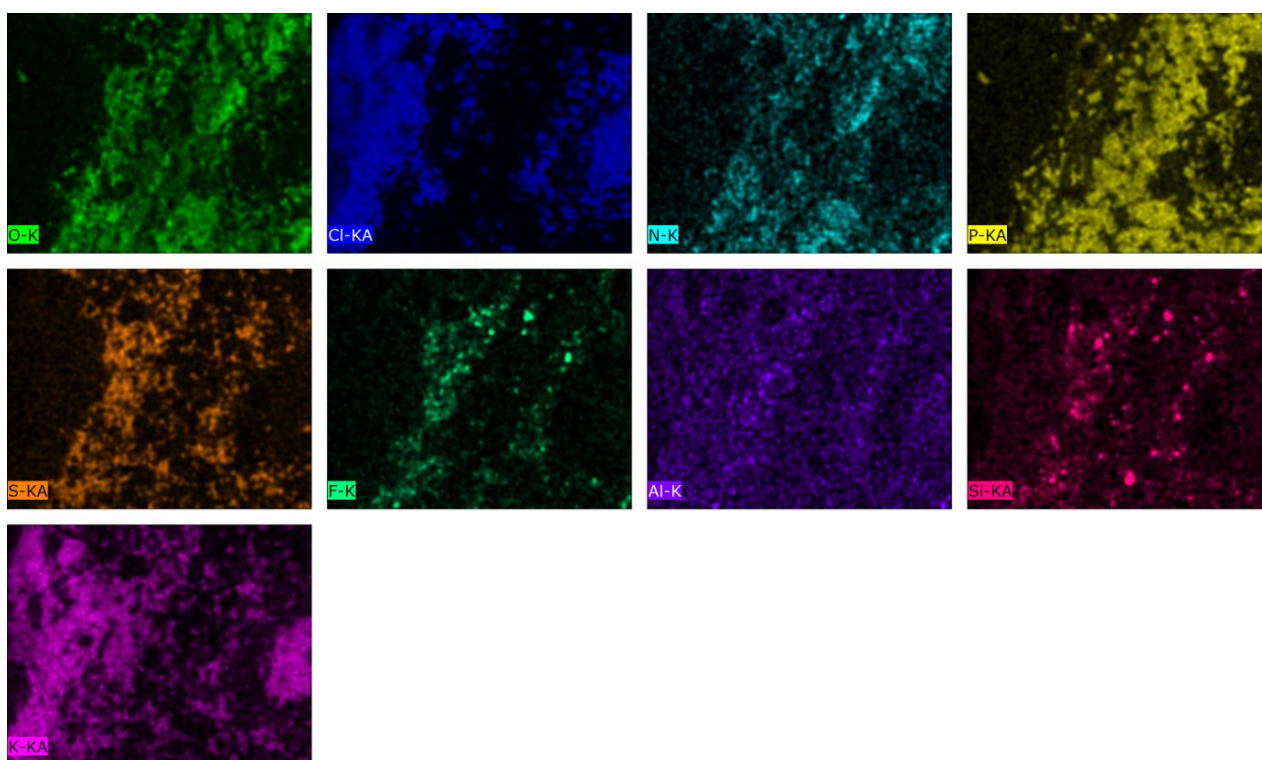
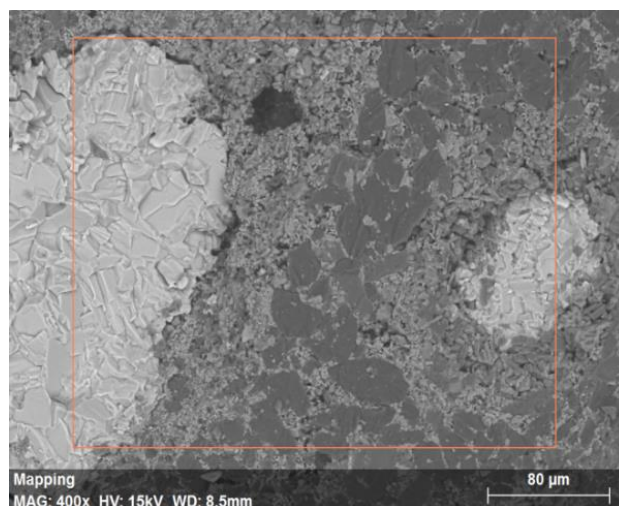


Рисунок 4.8 Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 9-25-25, полученного с использованием галургического KCl и распределение элементов по сколу

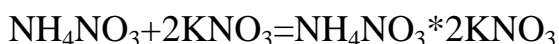
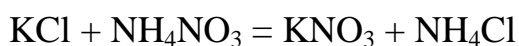
С целью получения более концентрированных по содержанию питательных компонентов удобрения часто в качестве дополнительного азотсодержащего компонента вводят аммиачную селитру. Из практического опыта известно, что введение азота в нитратной форме значительно ухудшает потребительские свойства сложных удобрений.

Для исследования влияния фазового состава сложных удобрений на их физико-механические характеристики был проведен сравнительный анализ NPK-удобрения с добавкой аммиачной селитры в различной дозировке и с различными способами подачи аммиачной селитры:

- Образец 1 - марка 15-15-15 без нитратного азота
- Образец 2 - марка 15-15-15 с 0,1% нитратного азота (подача аммиачной селитры осуществлялась в поток ретура)
- Образец 3 - марка 15-15-15 с 0,1% нитратного азота (подача аммиачной селитры осуществлялась через систему абсорбции)
- Образец 4 - марка 16-16-16 с 0,4% нитратного азота (подача аммиачной селитры осуществлялась в поток ретура)

При исследовании сколов гранул образцов 3 и 4 с добавкой аммиачной селитры методом СЭМ было отмечено наличие характерных «размытых» областей вокруг кристаллов KCl, причем данный эффект более выражен для образца 4 с более высоким содержанием нитратного азота (см. рис. 4.9). 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. На рисунках 4.9-4.11 представлены микрофотографии исследуемых участков и результаты определения химического состава в указанных точках. 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 конверсионных реакций по уравнениям:



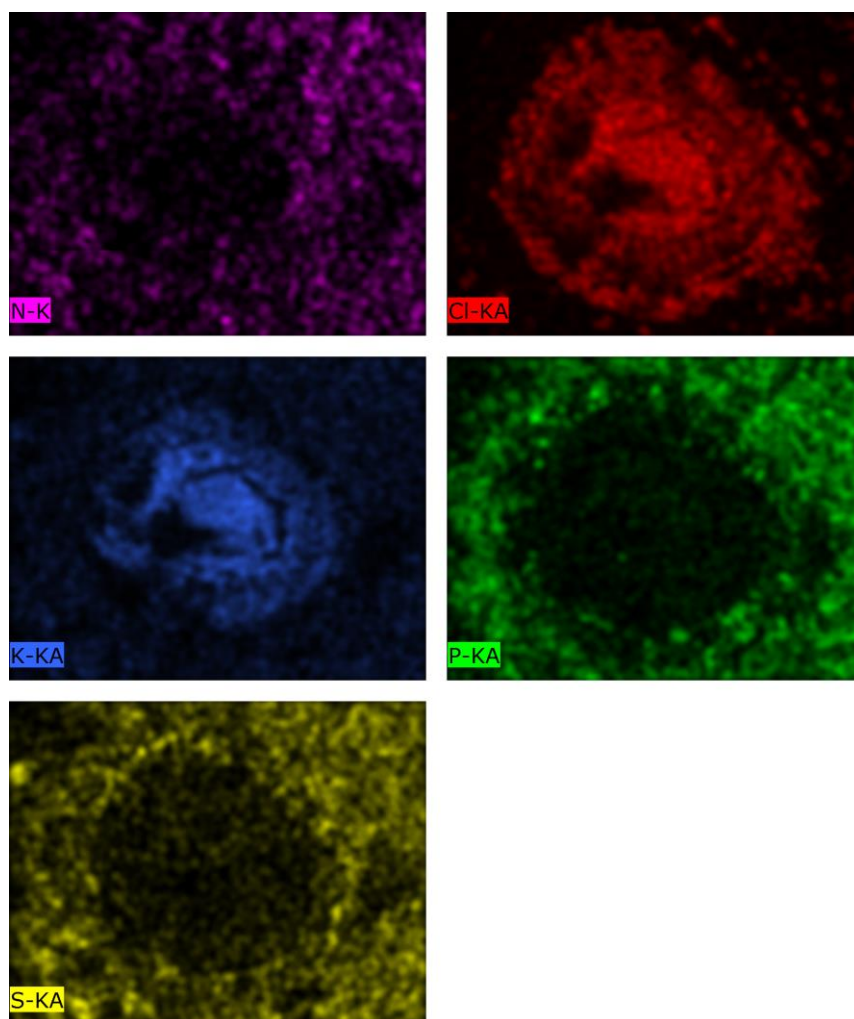
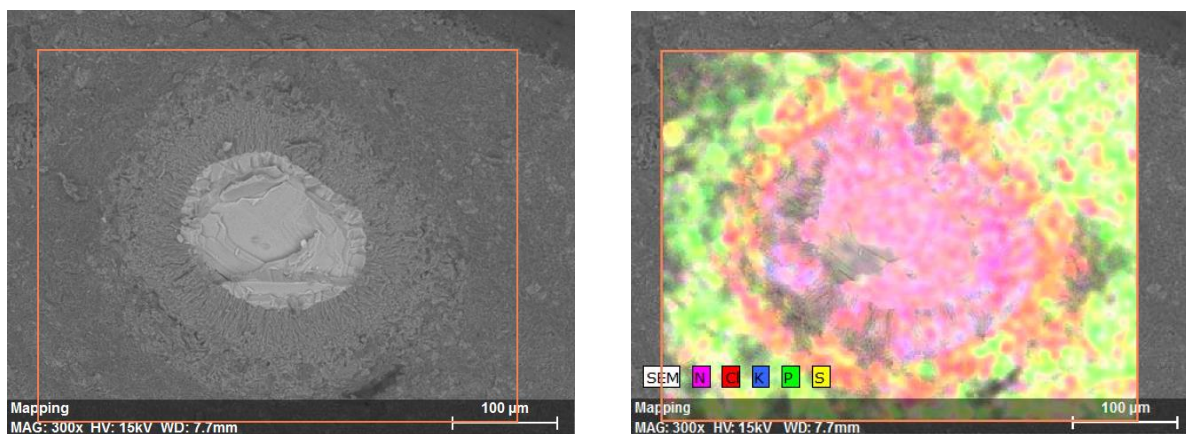


Рисунок 4.9 Микрофотография скола гранулы NPK 16-16-16 с добавкой аммиачной селитры (образец 4) и распределение элементов по сколу


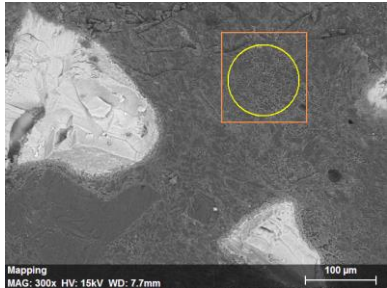


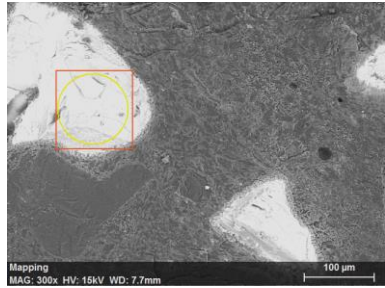
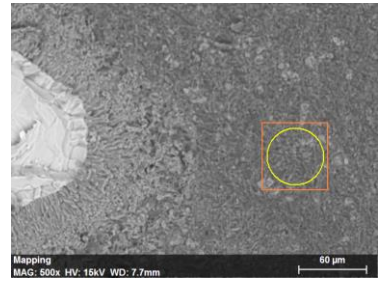
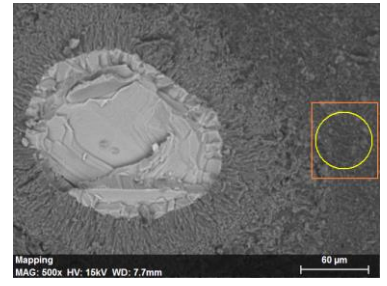
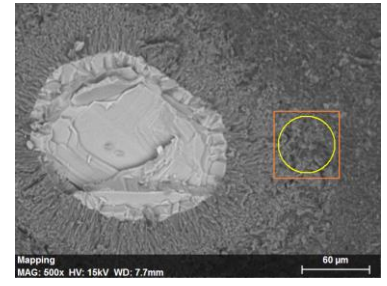


NPK 15-15-15 (образец 1)				
Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5
				
NPK 16-16-16 (образец 4)				
Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5
				

Таблица 4.5 Точки определения химического состава на поверхности скола гранулы NPK-удобрений марок 15-15-15 (образец 1) и 16-16-16 (образец 4)

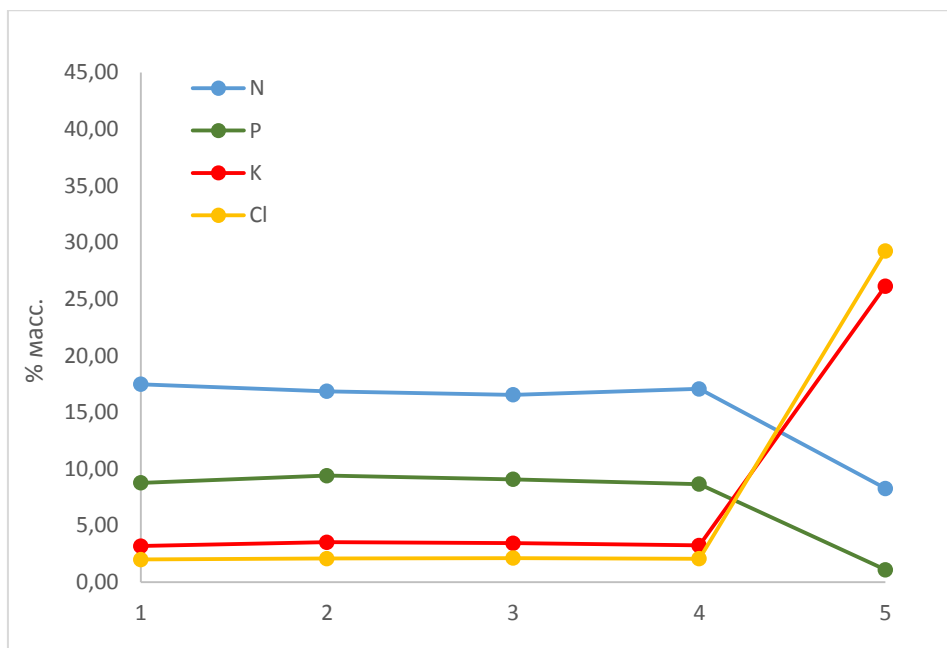


Рисунок 4.10 Химический состав в точках на поверхности скола гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 (образец 1)

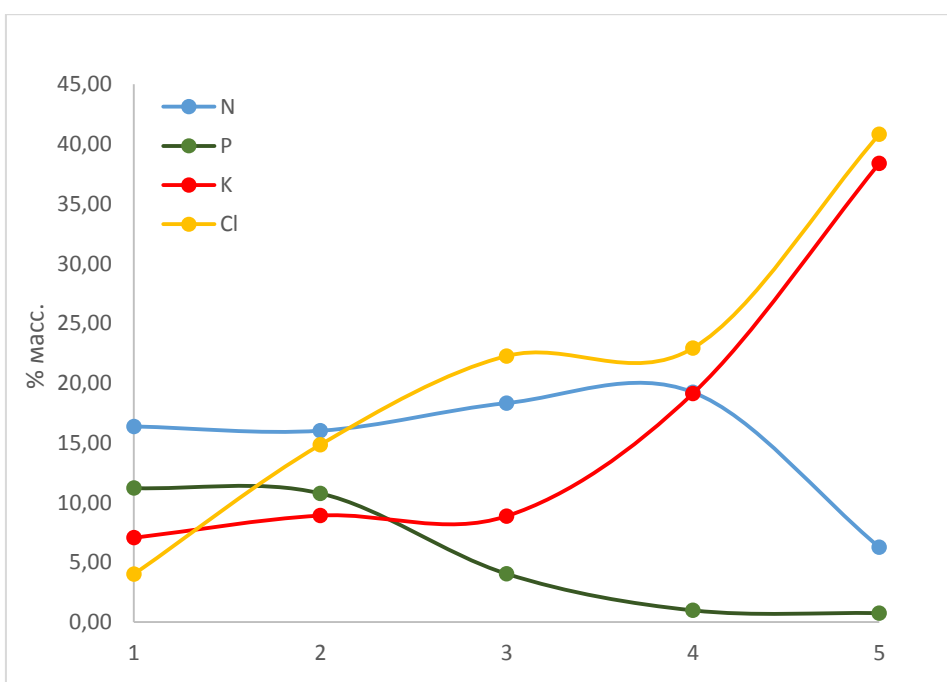


Рисунок 4.11 Химический состав в точках на поверхности скола гранулы NPK-удобрения марки 16-16-16 (образец 4)

Для оценки влияния введения нитратного азота на потребительские свойства сложных минеральных удобрений определяли слеживаемость, статическую проч-

ность и содержание влаги в исследуемых образцах. Результаты приведены в таблице 4.6

Таблица 4.6 Результаты исследования физико-механических свойств образцов NPK-удобрений с различным содержанием нитратного азота

	Слеживаемость, Н (не обработанный КД продукт)	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 нитратного азота в образцах 2 и 3 слеживаемость определяется способом подачи аммиачной селитры: при вводе аммиачной селитры через систему абсорбции обменные реакции начинаются раньше и успевают пройти в большей степени, нежели при вводе селитры 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 нитратного азота слеживаемость возрастает более чем в 5 раз по сравнению с образцом 1 без нитратного азота.

Повышение слеживаемости при введении нитрата аммония обусловлено снижением точки гигроскопичности образующейся солевой системы. Изотермы сорбции для образцов 1 и 4, полученные с применением генератора изотерм сорбции WSA («Decagon») в ИЦ Сколковского института науки и технологий (Skoltech), подтверждают данное предположение. Изотермы, полученные при 25 °С для образцов, размолотых до фракции -0,5 мм, представлены на рис. 4.12.

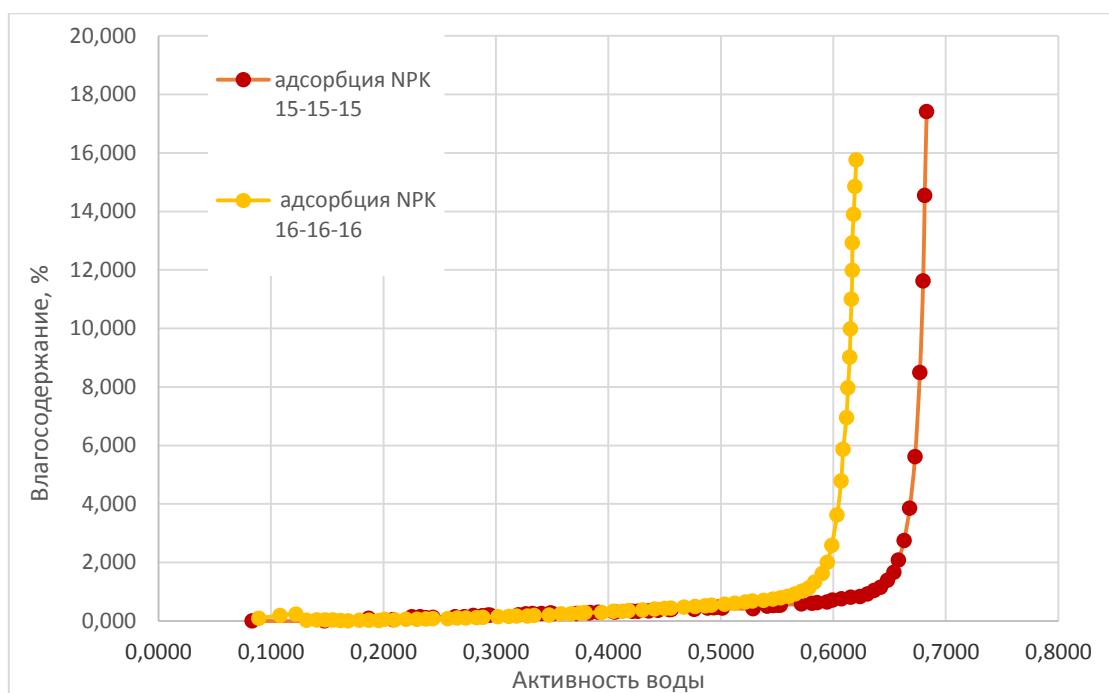


Рисунок 4.12 Изотермы сорбции паров воды образцами NPK-удобрения марок 16-16-16 (образец 4) и 15-15-15 (образец 1).

Из представленных данных видно, что присутствие в продукте даже небольшой доли азота в нитратной форме довольно значительно (на 6-7%) снижает точку гигроскопичности.

Статическая прочность гранул при введении нитратного азота несколько возрастает. Структуру гранул образцов исследовали методом СЭМ. На рисунках 4.13-4.14 приведены микрофотографии поверхности сколов гранул образцов 1 и 4 при 1000-кратном увеличении (участки фосфатной части гранул). Видно, что в случае образца 4 фосфатная часть гранулы состоит из более мелких кристаллов, за счет чего возрастает число контактов в структуре и, следовательно, её прочность.

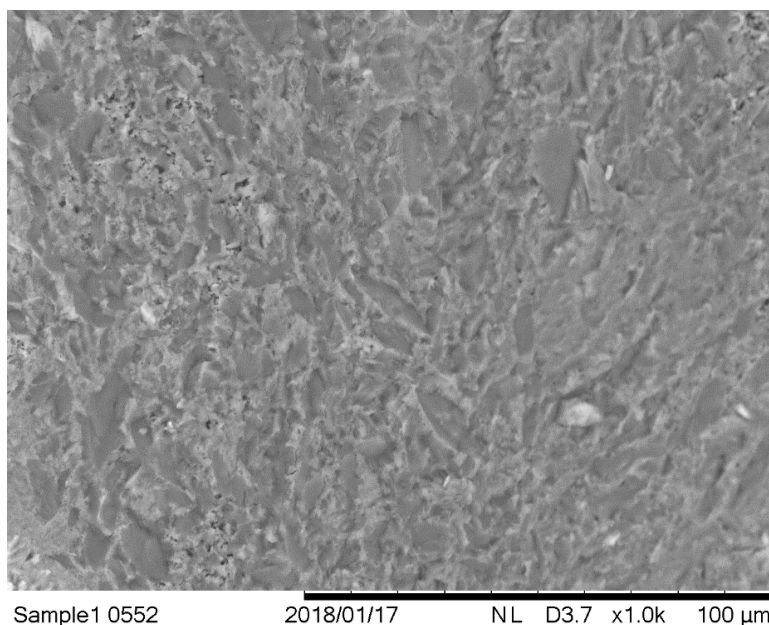


Рисунок 4.13 Микрофотография поверхности скола гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 (образец 1), увеличение x1000

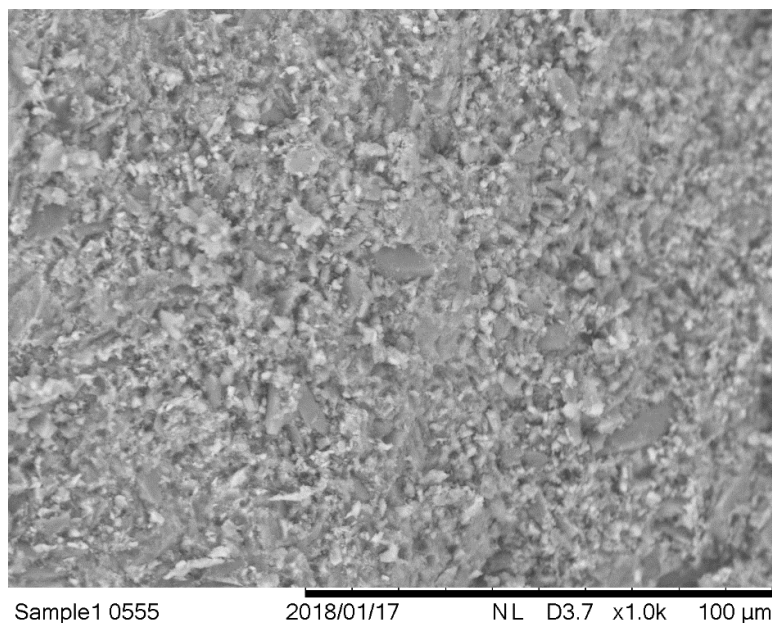


Рисунок 4.14 Микрофотография поверхности скола гранулы NPK-удобрения марки 16-16-16 с добавкой аммиачной селитры (образец 4), увеличение x1000

Таким образом, можно заключить, что в общем случае при производстве сложных удобрений на основе фосфатов аммония с вводом сырьевых компонентов (КСI и части $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) в кристаллическом виде через ретур конверсионные реакции в продукте протекают в незначительной степени и не влекут за собой суще-

ственного изменения его фазового состава. При производстве NPK-удобрений с добавкой нитрата аммония обменные реакции протекают в более значительной степени. Данное различие можно объяснить 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 системы NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - H_2O она равномерно распределяется в фосфатной части (это подтверждается присутствием азота в фосфатной части гранулы на картах распределения элементов), инициируя обменные реакции с KCl.

Заключение

1. Установлено, что для сложных NPK-удобрений на основе фосфатов аммония, полученных с вводом сырьевых компонентов (KCl и части $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) в кристаллическом виде с потоком ретур, обменные реакции между компонентами гранул практически не протекают (не более 2-3% на границах кристаллов).
2. Показано, 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.
3. При производстве сложных NPK-удобрений во избежание протекания обменных реакций в системе абсорбции вследствие уноса с пылью части вводимых сырьевых рекомендуется применять технологические схемы с циклонной очисткой.
4. Показано, что аммиачная селитра (за счет высокой растворимости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$) равномерно распределяется в фосфатной части, инициируя обменные реакции с KCl, что приводит к значительному изменению фазового состава и физико-химических характеристик продукта – снижению точки гигроскопичности и увеличению слеживаемости.

ГЛАВА 5

Влияние распределения влаги между компонентами гранул сложных NP и NPK-удобрений на их статическую прочность

На примере NP-, NPS- и NPK- удобрений, произведенных по схеме с АГ, а также NP- и NPS-удобрений, произведенных по схеме с БГС, исследована зависимость статической прочности гранул от их структуры и распределения влаги между компонентами. Для исследования статической прочности гранул с различным типом структуры и процесса их разрушения в зависимости от различных факторов использовался анализатор текстуры TAXT Plus (Stable Microsystems). При каждом анализе регистрировалась динамика изменения усилия на разрушение, что позволяло судить о характере деформации (упругая или пластичная).

Для получения образцов с повышенной влажностью гранулы увлажняли, выдерживая в течение нескольких часов в эксикаторе над насыщенным (80-90% масс.) раствором удобрения той же марки. Затем герметично упакованный увлажненный образец выдерживали в течение 6-7 суток для более равномерного перераспределения влаги в гранулах. Данный способ увлажнения обеспечивает равномерное распределение воды в гранулах продукта, и, соответственно, позволяет более достоверно исследовать влияние влагосодержания на физико-механические свойства продукта. Для исследуемых образцов оценивалась деформация гранул ϵ (считая, что величина деформации равна пути, пройденному датчиком прибора от момента соприкосновения с гранулой до начала разрушения; величина ϵ в мм фиксируется прибором). Однако построить зависимость усилия на разрушение от деформации гранулы, как было предложено в работах [12,14] для продукта, полученного по технологии с АГ (по сравнению с более сферичными гранулами продукта, полученного по схеме с БГС), затруднительно из-за низкой сферичности гранул. Величина деформации зависит от положения гранулы относительно датчика и может изменяться в широких пределах. Тем не менее, характер разрушения гранулы можно оценивать по виду графика динамики изменения усилия, регистрируемой прибором. На рисунке 5.1 приведена динамика разрушения гранулы NPK 8-20-30 (влажность 3,5%) при скоро-

сти нагружения 10 мм/с и 0,1 мм/с. При скорости движения датчика 0,1 мм/с зависимость усилия от времени в начале опыта имеет нелинейный характер, что указывает на пластичность гранулы. На рисунке 5.2 приведена динамика разрушения гранул NPK 15-15-15 с влажностью (W) 0,8 % и 3,0% при скорости нагружения 0,01 мм/с. Видно, что более увлажненная гранула имеет выраженный «пластичный» характер разрушения. Кроме того, по пикам на приведенных графиках можно сделать вывод о том, что разрушение гранулы происходит в несколько этапов, при этом максимальное усилие не всегда соответствует началу разрушения.

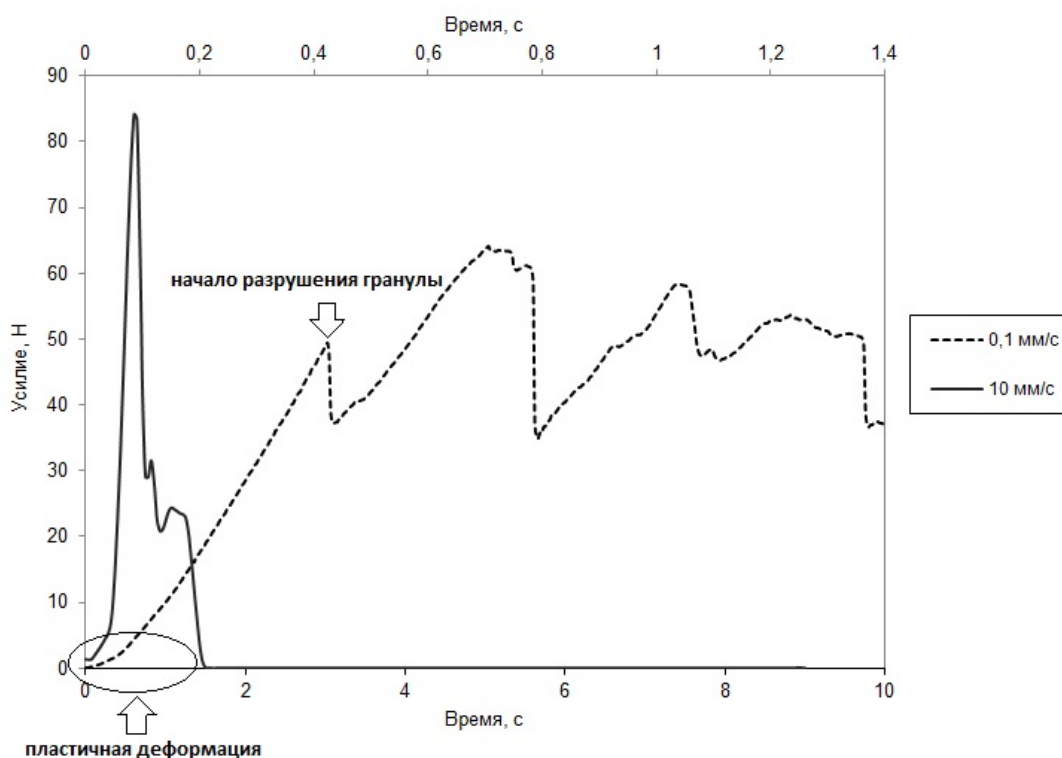


Рисунок 5.1 Характеристика разрушения гранулы NPK-удобрения марки 8-20-30 (влажность 3,5%) при разных скоростях подачи нагрузки

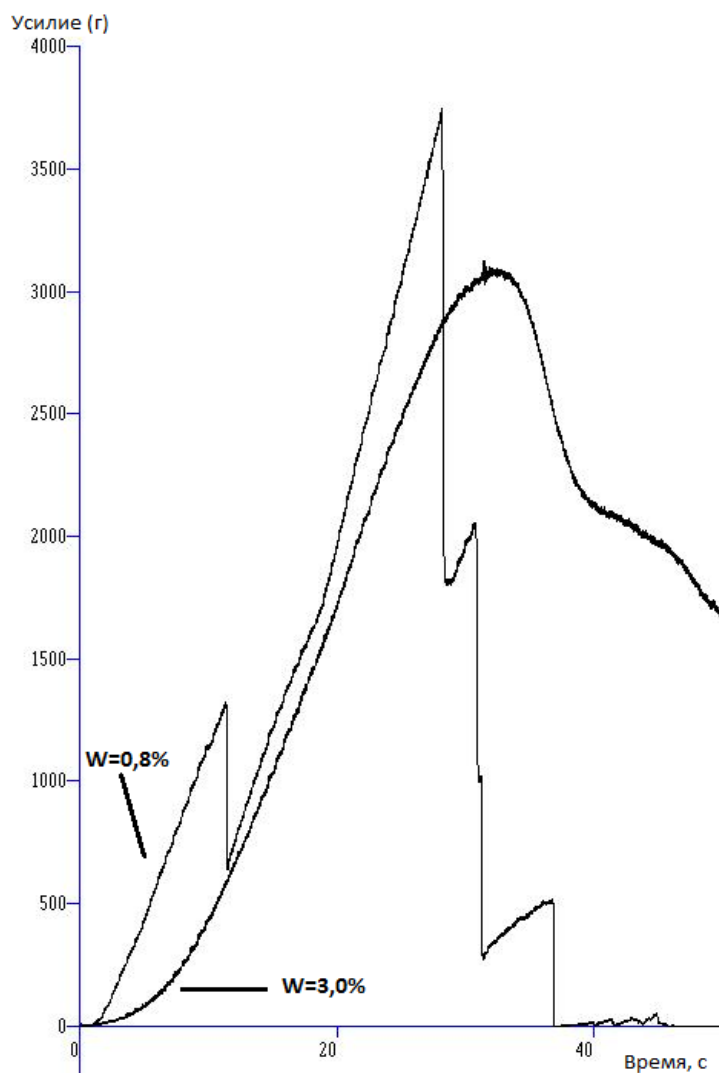


Рисунок 5.2 Характеристика разрушения гранулы NPK-удобрения марки 15-15-15 (влажность 0,8% и 3,0%) при скорости подачи нагрузки 0,01 мм/с

Исходя из полученных данных можно предположить, что механизм разрушения гранул меняется в зависимости от влагосодержания и скорости подачи нагрузки. При повышении влажности появляется большее количество пластичных гранул, средняя прочность резко снижается. При этом данный эффект более ярко выражен для образцов NPK-удобрений (см. рисунки 5.1-5.2), что, объясняется сложной структурой их гранул, состоящей из фосфатной связующей части и вводимых в нее компонентов. Вводимые через ретурный цикл в АГ компоненты (сульфат аммония, хлорид калия) имеют, как правило, достаточно совершенную, плотную и непористую кристаллическую структуру (см. рис. 5.3-5.7) и практически не содержат в себе гигроскопической влаги.

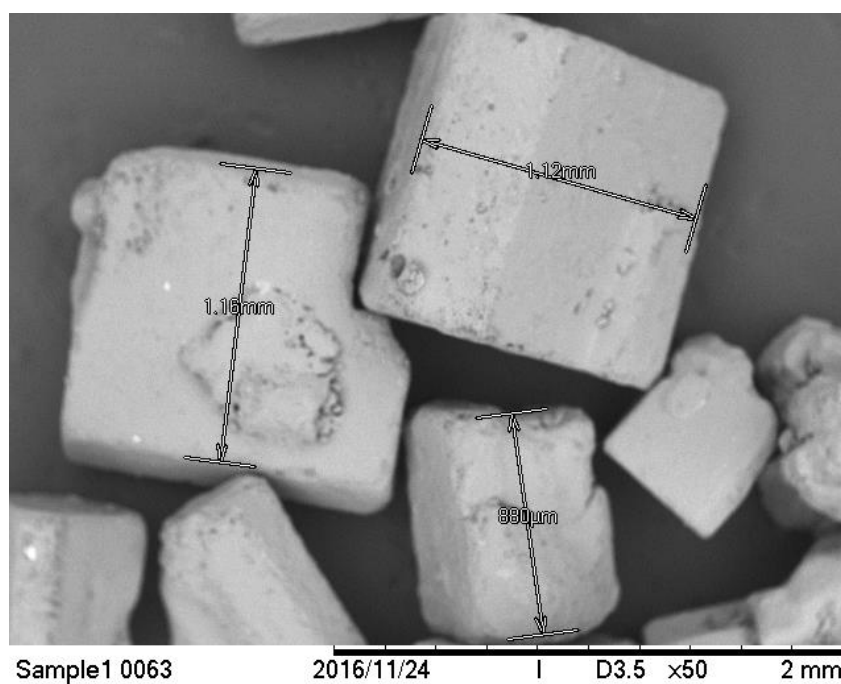


Рисунок 5.3 Кристаллы сульфата аммония (производства Кемеровского ОАО «Азот»)

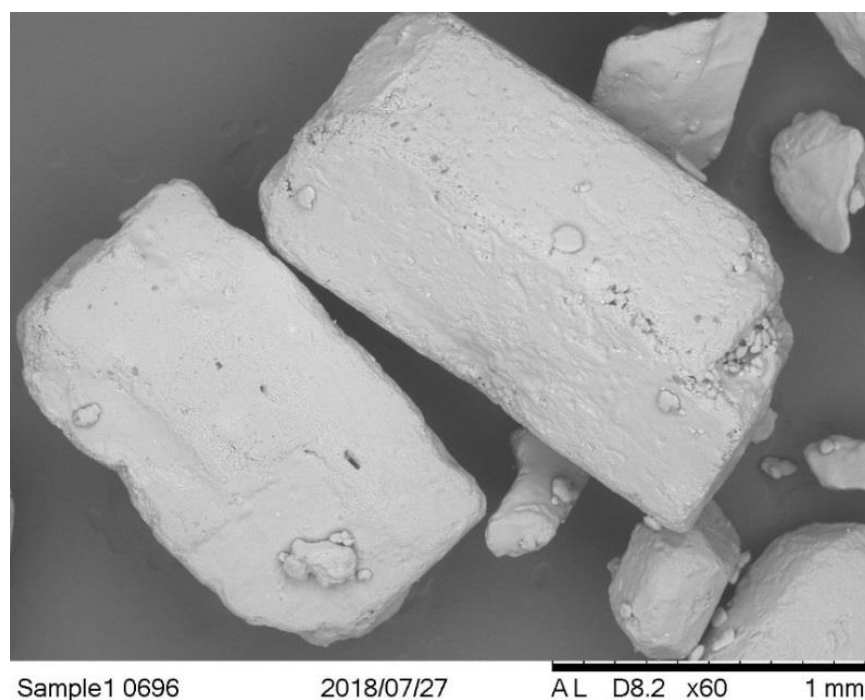


Рисунок 5.4 Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (производства «Нижнетагильский металлургический комбинат»)

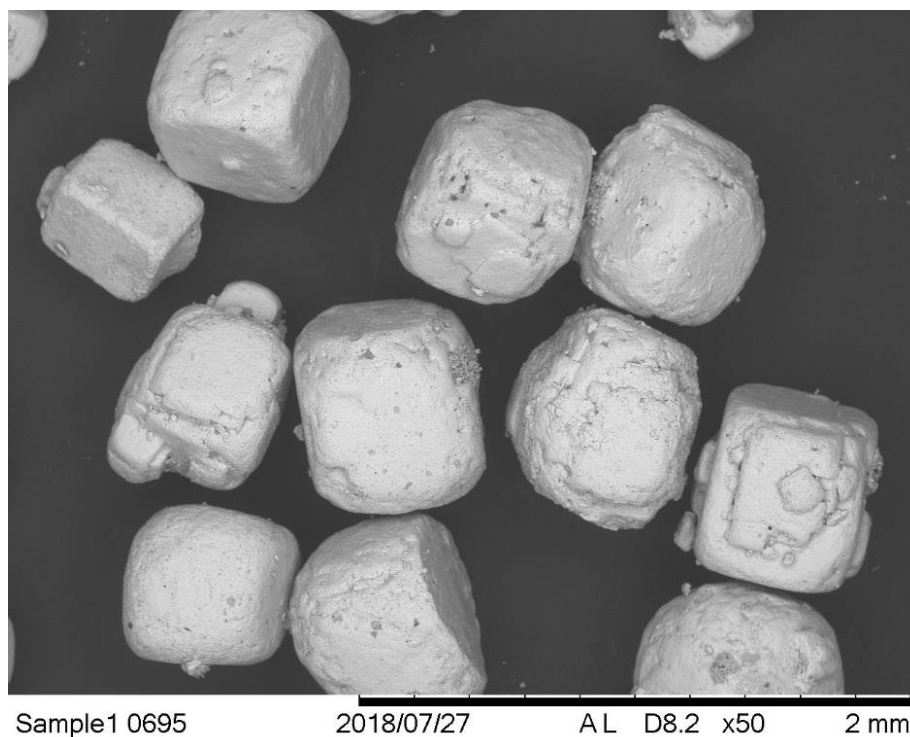


Рисунок 5.5 Кристаллы галургического KCl (производства «Уралкалий»)

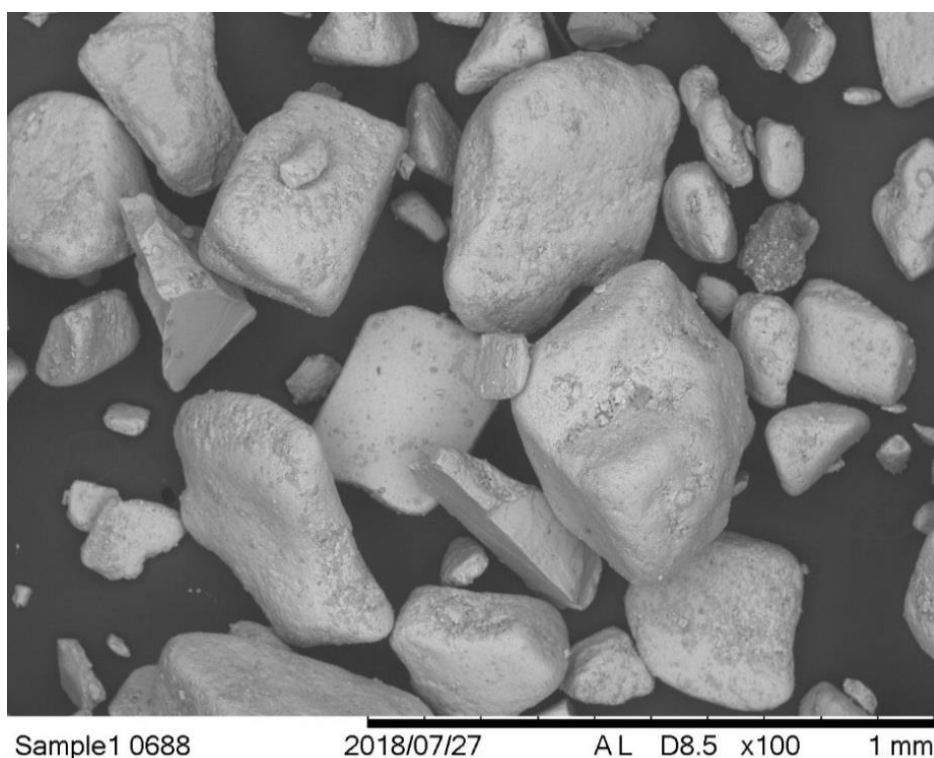


Рисунок 5.6 Кристаллы флотационного KCl (производства ООО «Беларуськалий»)

Результаты определения содержания влаги в образцах технического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KCl различных производителей представлены в таблице 5.1. Видно, что содержа-

ние влаги во всех образцах не превышает 0,1-0,2%. Статическая прочность кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KCl в среднем составляет 15-20 МПа (данные получены на анализаторе текстуры TAXT Plus).

Таблица 5.1. Содержание влаги в образцах технического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KCl различных производителей

Образец	Массовая доля воды, %
KCl флотационный (пр-ва «Уралкалий»)	0,15
KCl галургический (пр-ва «Уралкалий»)	0,10
KCl флотационный (пр-ва ООО «Беларуськалий»)	0,14
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (производства Кемеровского ОАО «Азот»)	0,15
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (производства «Евразийский Западно-Сибирский металлургический комбинат»)	0,14
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (производства «Нижнетагильский металлургический комбинат»)	0,15

Таким образом, практически вся влага (до 80-90%) в продукте приходится только на фосфатную часть гранулы и является определяющим фактором ее прочности. При влажности продукта 0,5-0,6%, фактическая влажность фосфатной части может достигать 1,5%. Вероятно, этим можно объяснить более низкую в целом прочность гранул NPK- и NPS- удобрений, получаемых с вводом сырьевых компонентов через ретур, по сравнению с МАФ и ДАФ. Так, средняя прочность гранул МАФ, выпускаемого по схеме с АГ на АО «Апатит», составляет 8,5-9,0 МПа, в то время как средняя прочность гранул NPK-удобрений различных марок, выпускаемых на том же участке, при сравнимой влажности, не превышает 5,5-6,0 МПа.

Данное предположение подтверждается также проведенными исследованиями сколов наименее прочных гранул NPK- и NPS-удобрений, отобранных после проведения анализа на статическую прочность. На рис. 5.8 приведена микрофотография скола подобной гранулы. Центр гранулы влажный и пластичный, видны «борозды» (на рисунке указаны стрелками), оставленные, вероятно, осколками гранулы при её разрушении на фосфатной связующей части. Можно предположить, что часть гра-

нул крупной фракции не успевает высохнуть во время пребывания в сушильном барабане, измельчается в дробилке и затем служит основой для формирования гранул с повышенной влажностью и пластичностью в центре. Присутствие пластичных гранул в продукте способствует повышению его слеживаемости за счет процесса перераспределения влаги и увеличения площади контакта между гранулами.

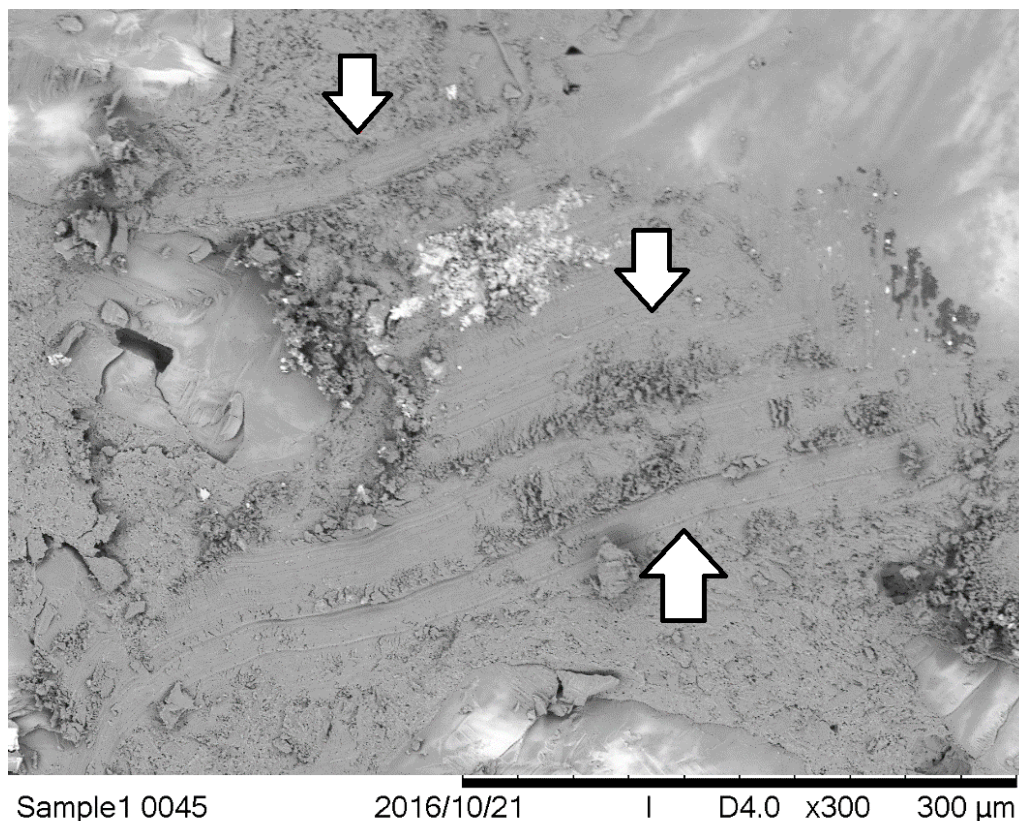


Рисунок 5.7 Микрофотография скола гранулы NPS-удобрения марки 20-20-14(S) с низкой прочностью (усилие на разрушение менее 20 Н)

Для оценки влияния влажности гранул на их структурно-механические характеристики была исследована статическая прочность гранул NPK-удобрения марок 8-20-30 и 15-15-15, и диаммонийфосфата (ДАФ 18-46), произведенных по технологии с АГ, при различной влажности и при различной скорости подачи нагрузки (1 мм/с – аналогично с ИПГ-1М и 0,01 мм/с) (см. таблицу 5.2, рис. 5.8). Измерения проводили для гранул фракции 3,0-3,35 мм.

Таблица 5.2 Средние значения статической прочности гранул (МПа) NPK-удобрения 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, %							
	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

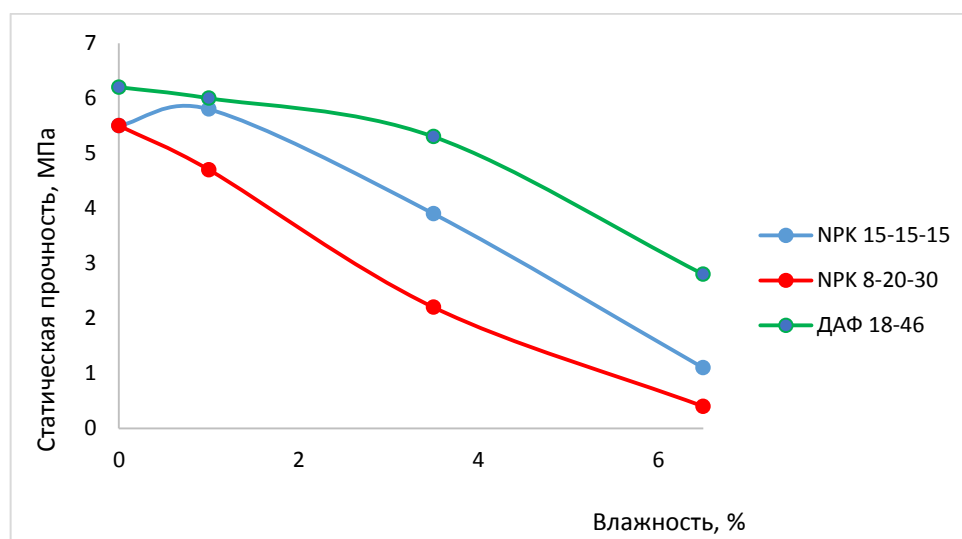


Рисунок 5.8. Средние значения статической прочности гранул (МПа) NPK-удобрения марок 8-20-30 и 15-15-15 и ДАФ 18-46 при различной влажности

Видно, что увеличение влажности гранул с 0 до 6,5% значительно (до 10 раз) снижает их прочность, что можно объяснить растворением части твердофазных контактов между кристаллами компонентов и заменой их менее прочными и подвижными жидкофазными. Из приведенных данных также можно заключить, что 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. При увели-

чении влажности продукта от 0 до 3,5% прочность гранул NPK-удобрения снижается на 60%, что объясняется повышенной влажностью фосфатной составляющей гранул, в то время как прочность гранул ДАФ снижается лишь на 15%.

Для увлажненных гранул ($W \geq 3,5\%$) при снижении скорости подачи нагрузки до 0,01 мм/с среднее значение усилия на разрушение снижается. Вероятно, это связано с изменением характера разрушения гранул с хрупкого на пластичный.

Помимо средних значений статической прочности гранул исследуемых образцов оценивали также дифференциальное распределение гранул по усилию на разрушение при разной влажности (образцы с повышенным содержанием влаги получали путем увлажнения вышеописанным способом). Анализ выполняли для 40 гранул фракции 3,0-3,15 мм. На рис. 5.9 приведено характерное распределение по усилию на разрушение гранул NPK-удобрения марки 8-20-30 с влажностью 0,4% и 2,0%. Видно, что при влажности 0,4% распределение имеет вид, близкий к нормальному распределению Гаусса, гранул с низкой прочностью (усилие на разрушение менее 20 Н) в пробе нет. При увеличении влажности продукта до 2% статическая прочность в пробе меняется в более широких пределах, в распределении появляются выбросы. Кроме того, видно, что в пробе присутствует до 10-15% пластичных гранул с низкой прочностью. Среднее значение статической прочности для двух проб составляет 7,6 МПа (при $W=0,4\%$) и 6,9 МПа (при $W=2,0\%$) и в обоих случаях является удовлетворительным для данной марки. Однако, при этом наличие в продукте даже небольшой части влажных гранул с низкой прочностью может существенно ухудшить его потребительские свойства. Таким образом, средние значения влажности и прочности гранул не всегда достаточны для оценки качества минеральных удобрений и прогнозирования их поведения при транспортировке и хранении.

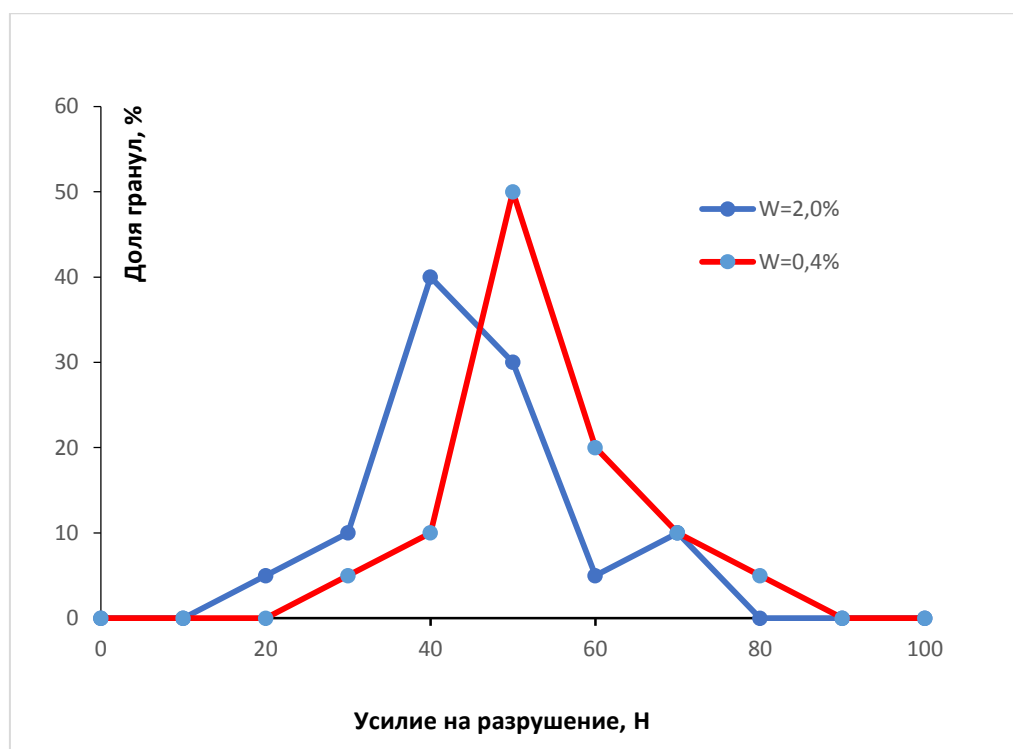


Рисунок 5.9 Распределение гранул NPK-удобрения марки 8-20-30 по усилию на разрушение

Подобный процесс зачастую наблюдается при хранении и транспортировке промышленных партий удобрений. Практика показывает, что даже при удовлетворительных средних значениях влажности и статической прочности гранул продукта и при неизменных внешних условиях отдельные промышленные партии могут слеживаться из-за перераспределения влаги между гранулами. Кроме того, при деформации пластичных гранул увеличивается площадь контакта между гранулами в массе продукта, что также способствует слеживанию.

При производстве гранулированных удобрений как по схеме с АГ-СБ, так и по схеме с БГС крупная фракция продукта (более 5 мм) сохнет медленнее, чем мелкая фракция. При высокой производительности и малом времени окатывания часть гранул крупной фракции не успевает высохнуть и попадает в товарный продукт. Анализ содержания воды в разных фракциях сложных удобрений спустя 3 часа после отбора готового продукта с ленты, показывает, что содержание воды во фракции 4-5 мм до двух раз выше, чем во фракции 1-2 мм (см. табл. 5.3). По результатам повторного анализа спустя 24 часа после отбора проб, содержание воды в разных

фракциях для всех исследованных продуктов усредняется; при этом перераспределение влаги между гранулами способствует слеживанию продукта.

Таблица 5.3 Влажность гранул разных фракций удобрений спустя 3 часа после отбора продукта

Продукт	Массовая доля воды (%)		
	фракция 1-2 мм	фракция 3-4 мм	фракция 4-5 мм
НРК 15-15-15	0,60±0,15	0,99±0,15	1,1±0,2
НРК 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

Из приведенных данных видно, что неравномерность распределения влаги по фракциям более выражена для сложных НРК и NPS-удобрений, чем для МАФ и ДАФ. Это также подтверждает предположение о повышенной влажности фосфатной части в гранулах сложных удобрений.

Для оценки влияния процесса влагопереноса между гранулами на слеживаемость продукта проведен сравнительный анализ слеживаемости образцов НРК-удобрения марки 8-20-30 и ДАФ, полученных по схеме с АГ-СБ, однородных по влажности, и искусственных смесей того же продукта с разной влажностью. Определяли слеживаемость образцов с влагосодержанием 1 % и смесей высушенного до постоянной массы продукта и продукта с влагосодержанием 3% в соотношении 2:1 по массе (таким образом, среднее влагосодержание в смесях составляло приблизительно 1%). Для устранения влияния неоднородности гранулометрического состава анализ проводили для фракции 2-4 мм. Слеживаемость определяли, герметично закрывая прессы с образцом плёнкой, без дополнительного увлажнения образцов в климатической камере. Результаты представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 Слеживаемость образцов ДАФ и NPK-удобрения марки 8-20-30 с влагосодержанием 1 % и смесей высушенного до постоянной массы продукта и продукта с влагосодержанием 3% в соотношении 2:1 по массе

Продукт	ДАФ (W=1%)	Смесь ДАФ сухого и влажного в соотношении 2:1	NPK 8-20-30 (W=1%)	Смесь NPK 8-20-30 сухого и влажного в соотношении 2:1
Слеживаемость, Н	0	477	187	498

На основе представленных данных можно сделать вывод, что фактором, влияющим на слеживаемость, является не только среднее влагосодержание, но и неравномерность распределения влаги между гранулами. 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).

Заключение

1. В гранулах сложных NPK- и NPS- удобрений, получаемых с вводом сырьевых компонентов с потоком внешнего ретурна, практически вся влага (до 80-90%), содержащаяся в грануле, приходится на её фосфатную составляющую. Это во многом определяет физико-механические свойства готового продукта. 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 – при увеличении влажности продукта от 0 до 3,5% прочность гранул NPK-удобрения снижается на 60%, а прочность гранул ДАФ – лишь на 15%.
2. Процессы перераспределения влаги между гранулами разных фракций готового продукта способствуют его слеживанию. При одинаковом среднем влагосодержании (W=1%) слеживаемость смеси сухого и влажного продукта до 5

раз выше, чем слеживаемость однородного по влаге продукта. Поскольку крупные гранулы (более 5 мм), как правило, имеют более высокую влажность, чем гранулы мелкой фракции (менее 2 мм), для предотвращения перераспределения влаги между ними выпускать продукт с максимально однородным гранулометрическим составом.

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 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 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 ретура, 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 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).

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 гранул 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%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О плане мероприятий по развитию производства минеральных удобрений: распоряжение правительства РФ № 532-р: утв. 29 марта 2018 г.
2. Информационно-технический справочник «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот». 2015.
https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT/sprav_NDT_2015
3. Волкова А.В. Рынок минеральных удобрений. I квартал 2017 г. // Высшая школа экономики.
4. Павлова Г.С. Экономическое регулирование использования минеральных удобрений // Экономист. 2010. № 1.
5. Лапушкин В. М., Торшин С.П., Кидин В.В. Современное состояние и перспективы развития применения минеральных удобрений в России / Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». НИУИФ. М., 2015. С. 5-11.
6. Петропавловский И.А., Дмитриевский Б.А., Левин Б.В., Почиталкина И.А. Технология минеральных удобрений. СПб: Проспект Науки, 2018. 312 с.
7. Дмитриевский Б. А., Юрьева В.И., Смелик В.А. и др. Свойства, получение и применение минеральных удобрений. СПб: Проспект Науки, 2013. 326 с.
8. Кидин В.В. Агрохимия: учебное пособие. М: Инфра-М, 2015. 351 с.
9. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М: Химия, 1988. 320 с.
10. Бабкин В.В., Бродский А.А. Фосфорные удобрения России. М: ТОО «Агрохим-Принт», 1995. 464 с.
11. Fertilizer Manual. Kluwer Academic Publishers, Alabama, 1998. 616 p.
12. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их получения. М.: Химия, 1987. 256 с
13. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул.

14. Геладзе Л. Б. Разработка способов улучшения качества гранул фосфорсодержащих удобрений на основе изучения физико-химических условий их получения. Дис. канд. тех. наук. М., 1979. 168 с.
15. Гавриленко С. Л., Шилько С.В. Анализ прочности сферических гранул методами механики контактного взаимодействия // Механика машин, механизмов и материалов. 2014. №2
16. Manual for Determining Physical Properties of Fertilizers. International Fertilizer Development Center. Alabama, 1986.
17. Hofmeister G. Physical properties of fertilizers and methods for measuring them. TVA. Bulletin Y-147. 1979. 31 p.
18. PN-84 С-87012.05. Минеральные удобрения. Методы испытания физических свойств гранулированных удобрений. Определение прочности гранул на удар.
19. Скоробогатов В. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. Справочное пособие. Таллин, 2009 г. 577 с.
20. Андриянова Е.А., Соколов В.В., Петропавловский И.А., Почиталкина И.А. Определение статической прочности гранул минеральных удобрений // Мир серы N P и K. 2012, № 6.
21. Калегин А.Д., Волков В.А, Кузнецов Ф.М. Влияние влажности на прочность и однородность образцов слежавшегося хлористого калия // Химия в сельском хозяйстве. 1980 г. №1.
22. Куренкова Л.В., Дубовая В.К., Кувшинников И.М. Влияние влажности на прочность гранул сложных минеральных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1980 г. №1.
23. Черепанова М.В., Потапов И.С., Пойлов В.З., Попова К.В. Влияние условий хранения и транспортировки на физико-механические свойства гранулированного хлорида калия // Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета. Химическая технология и биотехнология. 2012 г. т. 13.

24. M. Kara, I.E. Guler, Y. Erkmen. Effect of moisture content on the static particle strength of granular fertilizers. / 7th International Congress on Agricultural Mechanisation and Energy, 26-27 May. Turkey. 1999.
25. Грибков А. Б., Соколов В.В., Андриянова Е.А., Петропавловский И.А. Влияние условий процесса гранулирования на физические свойства фосфатов аммония. / Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот. Материалы международной научно-практической конференции. М: НИУИФ. 2015 г.
26. Андриянова Е.А., Матвеева Е.В., Соколов В.В., Грибков А.Б. Зависимость физико-химических свойств гранулированных фосфатов аммония от условий их получения. / Труды НИУИФ. М.: НИУИФ. 2014 г.
27. Гришаев И. Г., Сырченков А.Я., Тихонович З.А. Режимы образования «пластичных» гранул фосфатов аммония // Химическая промышленность сегодня. 2004. №1.
28. Гришаев И. Г., Норов А.М. Производительность барабанного гранулятора-сушилки и качество фосфатов аммония // Химическое и газовое машиностроение. 2011. №5.
29. D.W. Rutland. Fertilizer Product Conditioning Agent – Emphasis on NPKs. Workshop Proceeding. Urea-Based NPK Plant Design and Operating Alternatives. / International Fertilizer Development Center. Alabama, USA. September 17-28, 1990. P. 76-81.
30. D.W. Rutland. Storage and Handling Characteristics of Urea-Based NPK Fertilizers. Urea-Based NPK Plant Design and Operating Alternatives / International Fertilizer Development Center. Alabama, USA. September 17-28, 1990. P. 82-88.
31. G. L. Tucker, L.F. Roy. Caking in ammonium phosphate fertilizers // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1969. Vol.17, №6
32. Gavin M. Walker, T. Ronald Magee, Clive R. Holland etc. Caking Processes in Granular NPK Fertilizer // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1998. № 37.
33. Julius Silverberg, James R. Lehr, George Hoffmeister. Microscopic Study of the Mechanism of Caking and Its Prevention in Some Granular Fertilizers // Agricultural and Food Chemistry. 1958. V. 6, №6.

34. Кувшинников И. М., Дубинин В.Г., Геладзе Л.Б., Кукушкин В.Т., Комаров М.П. Структура гранул сложных удобрений и их слеживаемость // Журнал прикладной химии. 1987. №6.
35. A. L. Whynes, T. P. Dee. The Caking of Granular Fertilizers: an investigation on a laboratory scale // Journal of the Science of Food Agriculture. 1957. №8.
36. R.K. Sharma, L.R. Patel. Study and evaluation of hygroscopic behavior of phosphatic fertilizers, ammonium nitrophosphate (ANP) and calcium ammonium nitrate (CAN) by using different anticaking agent 80/90% RH / IFA Technical Conference. New Orleans, Louisiana, USA. 1-4 October 2000. P. 1-14.
37. Е.А. Андриянова и др. Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения / Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». М.: НИУИФ. 2014.
38. D. De. Flow behavior of chemical fertilizers of affected by their properties. Journal of Agricultural Engineering Research. 1989. V. 42.
39. Терещенко А.Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ / Т.: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 79 с.
40. Лобачева М.П. Совершенствование технологии комплексных удобрений на основании результатов изучения ряда физико-химических свойств системы $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-KCl-H}_2\text{O}$: дис. канд. техн. наук. М., 1990. 229 с.
41. Бушуев Н. Н. и др. Исследование фазового состава азотно-фосфорно-калийных удобрений марок 8-24-24, 10-20-20, 15-15-15 // Мир серы N P и K. 2012. № 2.
42. Бушуев Н. Н., Норов А.М., М.П. Лобачева. Фазовый состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки NPK 8-24-24 и сульфоаммофоса марки NP(S) 16-36 (9) производства ООО «Балаковские минеральные удобрения» // Мир серы N P и K. 2011. № 4.
43. О.Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г.Х. Черчес, А.Н. Гаврилук. Влияние азотосодержащих компонентов на фазовый состав и физико-механические свойства NP- и NPK-удобрений // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2011. №3.

44. Patent EP 2021304 A2. Method for producing nitrophosphate products high in nitrogen.
45. Норов А.М. Разработка технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки: дис. канд. техн. наук. Москва, 2014. 130 с.
46. А. С. Колышкин. Модифицирование гранул приллированного карбамида и технология получения комплексных NK- NMg-удобрений на основе карбамида: автореф. дисс. канд. техн. наук. Пермь. 2005.
47. Комаров М.В. Разработка технологии несслеживающейся нитроаммофоски кондиционированием неорганическими солями: дисс. канд. техн. наук. М., 1985, 174 с.
48. Усмонов К.П. Модифицирование аммиачной селитры неорганическими кремнийсодержащими соединениями: дисс. канд. техн. наук. М., 2013. 136 с.
49. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. Л.: Изд-во АН СССР. 1947. 239 с.
50. Николаева Н.В., Соколов В.В., Почиталкина И.А. Контроль содержания влаги в минеральных удобрениях при бестарном хранении и транспортировке // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Том XXXI. №6
51. Андриянова Е. А., Соколов В.В., Грибков А. Б., Петропавловский И.А. Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения / Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». М: НИУИФ, 2014 г.
52. Наугольный Е.Р., Сырченков А.Я, Соболев Н.В. Изменение физико-химических свойств диаммонийфосфата в процессе транспортировки потребителю // Мир серы N P и K. 2004, № 5.
53. Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. Справочное пособие. Таллинн. 2005. 578 с.
54. Снопков В. И. Перевозка грузов морем. Справочное пособие. М.: Транспорт, 1986.

55. Кувшинников И.М., Малоносков Н.Л. Метод определения слеживаемости минеральных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1970, №10.
56. Методика измерений (алгоритм). Определение слеживаемости минеральных удобрений. № 1104-00209438-146-2016. АО «НИУИФ», 2016 г.
57. *H. Hero, H. Takala. The physical quality of fertilizers / IFA Technical Conference. Edmonton, Canada, 12-15 September 1988. P. 1-26.*
58. Зайцев П.М., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Литусова Н.М. Пылимость фосфор- и азотосодержащих минеральных удобрений // Химическая промышленность сегодня, 2010. №3.
59. Тихонович З. А., Сырченков А.Я. Исследование пылимости минеральных удобрений // Химическая промышленность. 1995. №5-6.
60. ГОСТ 21560.3-82. Удобрения минеральные. Метод определения динамической прочности и истираемости.
61. Андриянова Е.А., Соколов В.В., Петропавловский И.А., Абдулханов К.Г. Технологии пылеподавления в производстве и применении минеральных удобрений / Материалы международной научно-практической конференции «Фундаментальные исследования по созданию новых средств химизации и наследие академика Д.Н. Прянишникова». М.: ВНИИА. 2015.
62. Соколов В.В., Андриянова Е.А., Петропавловский И.А., Абдулханов К.Г. Проблемы и методы определения пылимости минеральных удобрений // Мир серы N P и K. 2013, № 6.
63. Андриянова Е.А., Соколов В.В., Кочетова И.М. Оценка пылимости минеральных удобрений // Материалы конференции «Аэроэкологические функции удобрений в современном земледелии». М.: ВНИИА. 2015 г.
64. Harri Kiiski. Химические и физические спецификации для твердых удобрений, включая допуски, качество продукта и измерительные стандарты / Материалы семинара IFA «Технология производства фосфорных удобрений», Брюссель, 2003 (перевод).

65. Деева О. Антислеживатели для минеральных удобрений: рынок, усовершенствованные и новые решения в рецептурах, получении и применении // Евразийский Химический рынок. Июль 2017 г, №1.
66. Крутько Н.П., Шевчук В.В., Прушак В.Я, Щерба В.Я. Регулирование коллоидно-химических свойств химических солевых систем минеральных дисперсий при получении гранулированных калийных удобрений. Минск: «Тэхналогія». 2010. 239 с.
67. Демина А.Г., Вахрушев В.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К. Особенности впитывания капель воды аминированным хлоридом калия // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2016. №4.
68. Щербакова Л. Н., Кузнецова В.В., Цеханская Ю.В., Люлюшина О.А и др. Улучшение качества гранулированных НРК-удобрений // Химическая промышленность, 1190, №12.
69. Улучшение качества гранулированных минеральных удобрений // Мир серы N P и K. 2008. № 5. (По материалам Fertilizer International, перевод).
70. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982. 240 с.
71. Генералов М.Б., Классен П.В., Степанова А.Р. и др. Расчет оборудования для гранулирования минеральных удобрений. М.: Машиностроение, 1984. 192 с.
72. Лыков М.В. Способы и аппараты для совмещенных процессов сушки и гранулирования / Тепло- и массообменные процессы в производстве минеральных удобрений: Сборник научных трудов НИУИФ, вып. 237. М., 1980.
73. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991. 249 с.
74. Митрофанов А.Д. Исследование и разработка скоростного аммонизатора-испарителя для получения фосфатов аммония: дисс. канд. тех. наук. М.: НИУИФ, 1980. 159 с.
75. О.А. Федотова и др. Исследование процесса смачиваемости пылевидного KCl, содержащего примеси флотореагентов // Инженерный вестник Дона. 2013. Т.24. №1.

76. Шукин Е.Д. О некоторых задачах физико-химической теории прочности тонкодисперсных пористых тел - катализаторов и сорбентов // Кинетика и катализ. 1965. Т.6, №4, с. 641-650.
77. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Осипова В.И. Физико-химическая механика природных дисперсных систем. М.: Изд-во МГУ. 1985.
78. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. М.: Научный мир. 2009. 328 с.
79. Knudsen F.P. // American Journal of Ceramic Society. 1959 V.42. №8 P. 376-378
80. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия. 1988. 176 с.
81. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. 1999. 470 с.
82. Грег. С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность и пористость. Пер. с англ. Карнаухова А.П. М.: Мир. 1984. 309 с.
83. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. 1972. М.: Воен. Акад. Хим. защиты. 127 с.
84. Дубинин М.М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. 1965. М.: Воен. Акад. Хим. 72 с.
85. Шукин Е.Д, Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Москва. «Высшая школа». 2004. 445 с.
86. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т1 (пер. с англ. под редакцией М.М. Дубинина). М.: «ИЛ». 1948. 784 с.
87. Комаров В.С., Бесараб С.В. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры. М.: Инфра-М, 2014. 203 с.
88. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2013. 624 с.
89. Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
90. Цеханская Ю.В., Кузнецов В.В, Сальникова А.И., Цой Г.К. // Азотная промышленность. 1973, № 5. С. 9-12.
91. Капилевич С.Б., Новикова О.С., Цеханская Ю.В., Масленников Б.М. Химическая промышленность. 1977. № 12, с. 905.

92. Бузмаков А.В. Рентгеновская микротомография с использованием увеличивающих рентгенооптических элементов: дисс. канд. физ.-мат. наук. М., 2009.
93. Практическая микротомография. / Материалы Всероссийской конференции. Почвенный Институт им. Докучаева. М.: 2013.
94. [Электронный ресурс] <https://www.bruker.com/products/microtomography>
95. J.A. Gonzalez-Leon, P.Nikol. Electron microscopy analysis as a tool to improve granular fertilizers. / SYMPHOS 2017, 4th International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry. Marrakesh, 2017.
96. Xiaodong Nie, Richard W. Evitts, Robert W. Besant, Glyn F. Kennel. Salt deposition at particle contact points. // Heat Mass Transfer. January 2015.
97. ГОСТ 21560.0-82. Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб.
98. МВИ №1104-00209438-130-10. Определение статической прочности гранул минеральных удобрений. (АО «НИУИФ», 2010)
99. ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли воды.
100. Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Гальцов А.В. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений. М.: Химия. 1983. 144 с.
101. Горбовский К.Г. Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья: автореф. дисс. канд. наук. М., 2014.
102. Фам Ван Ау. Исследование механоактивации порошкообразных материалов в процессах производства гранулированных продуктов: дисс. Канд. тех. Наук. М., 2000. 180 с.