

УДК 661.152.3

А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В ОБЪЕМЕ ГРАНУЛ КОМПЛЕКСНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ**

На основании изучения физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения для различных марок комплексных NPK, установлено отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул сложно-смешанных удобрений, что свидетельствует об оптимальной организации технологического процесса и способа введения азот-, фосфор- и калийсодержащих ингредиентов. Данные рентгенофазового анализа образцов комплексных удобрений свидетельствуют о протекании конверсионных процессов на стадии складского хранения конечной продукции. Это объясняется наличием четких рефлексов, характерных для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита, а также отвечающих аддукту карбамида с хлоридом калия в образцах в начальный момент времени (поступление продукта на склад). Получены новые научные данные о протекании вторичных конверсионных процессов на стадии хранения, приводящих к существенному изменению минералогического состава и, как следствие, изменению физико-механических свойств удобрений.

Установлено, что при использовании приллированного карбамида конечный продукт подвержен меньшей слеживаемости по сравнению с использованием в качестве сырья гранулированного карбамида, что связано с замедлением вторичных конверсионных процессов за счет присутствующих в составе приллированного карбамида добавок. Так, отмечается факт снижения слеживаемости для образцов удобрений марки 15-15-15, рецептура которых содержит значительно меньше карбамида.

Ключевые слова: комплексные удобрения, свойства, фазовый состав, слеживаемость, конверсионные процессы, аддукты, прочность, хранение.

Для цитирования: Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б. Исследование физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 126–138.

A. N. Hauryliuk, O. B. Dormeshkin

Belarusian State Technological University

**RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS
OCCURRING IN THE VOLUME OF GRANULES
OF INTEGRATED MINERAL FERTILIZERS IN THE STORAGE PROCESS**

Based on the study of physical and chemical transformations occurring in the volume of complex mineral fertilizer granules during storage for various brands of complex NPK, the absence of a significant concentration gradient of individual components in the volume of complex-mixed fertilizer granules was established, which indicates the optimal organization of the technological process and method. introduction of nitrogen-, phosphorus- and potassium-containing ingredients. The data of X-ray phase analysis of samples of complex fertilizers confirm the course of conversion processes at the stage of warehouse storage of the final product. This is confirmed by the presence of clear reflections characteristic of double salts of potassium-ammonium, in particular, ammonium arcanite, as well as corresponding to the adduct of carbamide with potassium chloride in the samples at the initial moment of time (product arrival at the warehouse). New scientific data have been obtained on the course of secondary conversion processes at the storage stage, leading to a significant change in the mineralogical composition and, as a consequence, to a change in the physical and mechanical properties of fertilizers.

It has been established that when using prilled urea, the final product is subject to less caking compared to using granular urea as a raw material, which is associated with a slowdown in secondary conversion processes due to the additives present in the composition of prilled urea. Thus, the fact of a decrease in caking is noted for samples of fertilizers of the 15-15-15 brand, the formulation of which contains significantly less carbamide.

Key words: complex fertilizers, properties, phase composition, traceability, conversion processes, adducts, strength, storage.

For citation: Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B. Research of physical and chemical transformations occurring in the volume of granules of integrated mineral fertilizers in the storage process. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoeology*, 2021, no. 1 (241), pp. 126–138 (In Russian).

Введение. Среди основных показателей, регламентирующих качество минеральных удобрений, наряду с содержанием основных питательных веществ важное место занимают их физико-механические свойства – слеживаемость, гигроскопичность, статическая прочность, истираемость, рассеиваемость и др. Важность этих показателей обусловлена тем, что логистическая цепочка «франко-поле» включает много промежуточных стадий транспортировки, хранения, перегрузки и др. Кроме того, сезонность внесения минеральных удобрений сельхозпотребителями при непрерывности (круглогодичности) технологического процесса их производства предопределяет длительные сроки хранения произведенной продукции – от нескольких месяцев до полугода. Следствием указанных выше особенностей применения минеральных удобрений является наблюдаемое ухудшение физико-механических свойств, приводящее в отдельных случаях к возврату продукции производителю и значительным финансовым санкциям.

Вопросу улучшения физико-механических свойств минеральных удобрений посвящено значительное количество научных работ и публикаций [1–3]. Однако основное внимание в них уделяется рассмотрению химических и физико-химических превращений, протекающих на отдельных стадиях технологического процесса, а также вопросам кондиционирования продуктов, но не изучению протекающих процессов при хранении гранул. Имеется ряд публикаций, посвященных изучению физико-механических свойств комплексных минеральных удобрений в процессе хранения [4–5], но акцент в них сделан на описании изменения количественных показателей прочности, слеживаемости, гигроскопичности и др., а также изменения содержания отдельных форм фосфора и химического состава. Кроме того, методологически при проведении исследований отдельные гранулы рассматривались как моночастицы, имеющие однородный состав по всему объему, и соответственно приводился усредненный химический состав отдельных проб удобрений. Наиболее распространенный метод гранулирования комплексных минеральных удобрений, реализуемый в том числе и в Республике Беларусь, включает последовательное нанесение отдельных слоев (частиц или плава)

на ядро гранулы с одновременной кристаллизацией солей на поверхности формируемых гранул в процессе их окатывания в аппаратах барабанного типа (барабанный гранулятор, гранулятор-сушилка). Таким образом, можно предположить возможное протекание химических и физико-химических процессов в отдельных слоях в объеме гранулы, приводящих к изменению физико-механических свойств удобрений не только в процессе их образования, но и на стадии хранения.

Принятая номенклатура обозначения комплексных удобрений отражает только содержание отдельных макро- и микроэлементов, но не учитывает вид и качество используемого фосфатного сырья, особенности отдельных технологических процессов (вид и условия введения азот- и калийсодержащих компонентов, способ аммонизации), а также особенности применяемого оборудования. Вышеперечисленные и иные факторы в значительной степени определяют физико-механические характеристики конкретных образцов удобрений и объясняют существенные различия в свойствах аналогичных марок комплексных удобрений различных производителей, а также не позволяют аппроксимировать результаты исследований конкретных марок удобрений одного производителя на аналогичные по содержанию марки иных производителей.

Таким образом, получение объективных данных физико-механических свойств комплексных минеральных удобрений, а также установление физико-химических особенностей протекающих процессов возможно только с учетом особенностей конкретного производителя.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, является изучение физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения для различных марок комплексных NPK удобрений.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны одни из наиболее востребованных на мировом рынке марок полных комплексных удобрений производства ОАО «Гомельский химический завод»:

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 16-16-16, полученное с использованием в качестве азотного сырья приглированного и гранулирован-

ного карбамида в массовом соотношении 50 : 50, выпускаемое цехом сложно-смешанных удобрений (ЦССМУ) – ТУ РБ 400069905.022-2003;

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 16-16-16, изготовленное с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида, выпускаемое ЦССМУ – ТУ РБ 400069905.022-2003;

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 15-15-15, выпускаемое цехом гранулированного аммофоса (ЦГА) – ТУ РБ 400069905.022-2003.

Для определения распределения отдельных компонентов в объеме гранул при подготовке образцов предварительно осуществлялась классификация представленных образцов с выделением фракции 4 мм + 3 мм. Далее каждую гранулу выбранной фракции равномерно стачивали с отбором проб материала по глубине гранулы: 1 мм, 2 мм и сердцевины гранулы. Контроль толщины стачиваемого слоя осуществляли микрометром путем трех измерений в различных плоскостях. Таким образом, для каждой марки удобрения готовились 3 образца (1-й слой – наружный, 2-й слой – промежуточный и 3-й слой – сердцевина).

Для проведения количественных и качественных анализов на содержание соответствующих элементов использовались стандартные методы [6–9]. При определении фосфора и азота за результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2–0,5% (в зависимости от форм фосфора и азота) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Содержание калия определяли методом пламенной фотометрии [10]. Допустимые расхождения между параллельными определениями согласно требованиям не превышали 0,3 абс. %.

Определение содержания сульфат-иона осуществляли весовым методом [11]. Точность метода – 0,8 отн. %. Извлечение фтора осуществляли отгонкой при постоянной температуре с последующим определением его содержания с помощью ион-селективного электрода [11].

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Межплоскостное расстояние рассчитывали по закону Вульфа – Брэгга. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных [12]. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios фирмы PANalytical (Нидерланды). Исследования поверхностной структуры полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводи-

ли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01. Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Тайвань), пламенно-фотометрические – на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы JENWAY (Англия).

Для определения влажности образцов использовали анализатор влажности MA 30 Sartorius (Германия) и сушильный шкаф FD53 фирмы BINDER (Германия). Колебания температуры не превышали $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Выделение заданной фракции удобрений осуществляли на аналитической просеивающей машине серии AS 200 фирмы Retsch (Германия).

Оценку погрешности результатов экспериментов при исследовании конверсионных процессов выполняли путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе по описанной ранее методике [13].

Результаты и их обсуждение. Анализ исследуемых образцов, выполненный непосредственно после их отгрузки на склад, а также после 90 сут хранения, позволяет сделать вывод, что реализуемые на ОАО «Гомельский химический завод» технологические процессы обеспечивают получение однородных в объеме по химическому составу гранул (табл. 1–3). Колебания в содержании отдельных компонентов не выходят за пределы погрешности соответствующих методов анализов. Данный факт представляется важным, поскольку неоднородность состава является одной из причин неудовлетворительных физико-механических свойств удобрений. Сравнение результатов химических анализов содержания различных форм фосфора через 90 дней показывает отсутствие протекания процесса ретроградации для исследуемых марок удобрения. По мнению авторов, это обусловлено использованием в качестве исходного фосфатного сырья апатитового концентрата, характеризующегося низким содержанием полуторных оксидов, являющихся главной причиной протекания нежелательного процесса ретроградации. Как видно из данных химического состава, содержание оксидов алюминия и железа колеблется в пределах от 0,18 до 0,4%.

Результаты электронно-микроскопических исследований гранул удобрений марки 16-16-16 позволяют сделать заключение об однородности поверхности и отсутствии вкраплений (рис. 1).

Исследования количественного поэлементного состава гранулы марки 16-16-16 (в частности, содержания калия), выполненные с использованием системы электронного зондового

энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01, показывают, что поэлементный состав в различных зонах имеет незначительные различия в пределах погрешности измерений. Это подтверждает сделанный выше вывод о равномерности распределения отдельных ингредиентов как в объеме, так и по поверхности гранул (рис. 2).

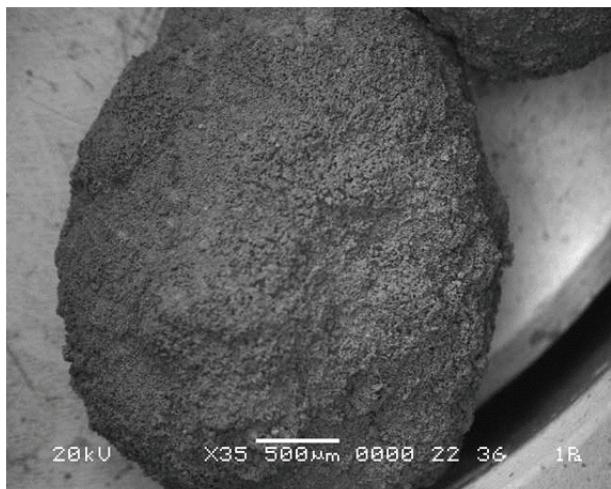


Рис. 1. Микрофотография гранулы NPK удобрения марки 16-16-16

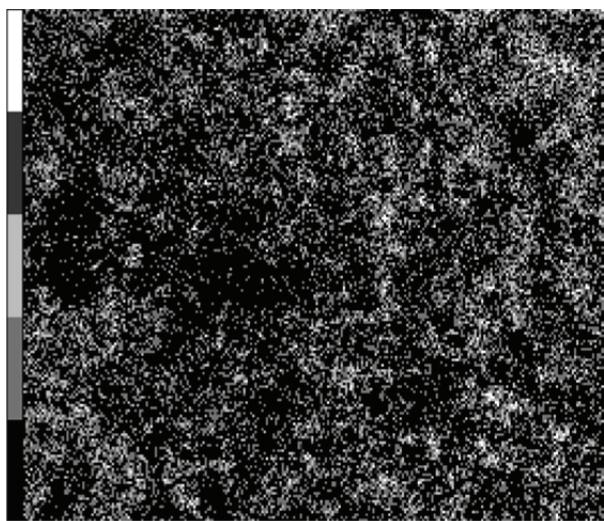


Рис. 2. Распределение калия на поверхности гранулы NPK удобрения марки 16-16-16

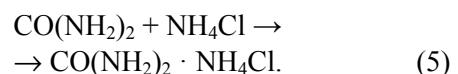
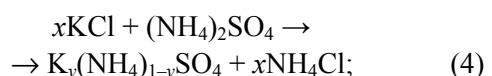
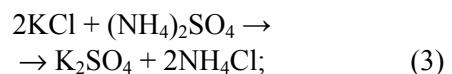
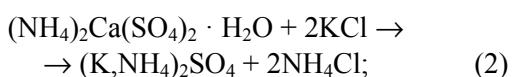
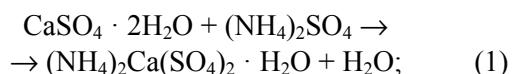
Для сравнения на рис. 3 приведена микрофотографии образцов удобрения марки 10-19-25, на которых визуально отмечаются зоны неравномерности, представленные по данным рентгенофлуоресцентного анализа конкрециями хлорида калия. Это подтверждает высказанные ранее авторами рекомендации о необходимости дробного введения хлорида калия в частично аммонизированные суспензии до стадии грануляции при получении удобрений с высоким содержанием калия [14].

Для установления фазового и минералогического состава выполнен рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ образцов. Результаты исследований приведены на рис. 4 и в табл. 1–4.

Сравнительный анализ рентгенограмм трех слоев исследуемых марок удобрений показывает, что основные рефлексы и их межплоскостные расстояния совпадают не только по брэгговскому углу, но и по интенсивности, что позволяет сделать вывод об идентичности как фазового, так и количественного состава в рамках каждой марки удобрения и подтверждает выводы, сделанные выше по результатам химического анализа отдельных слоев.

Основные идентифицированные фазы образцов исследуемых марок удобрений согласно международным требованиям REACH, а также данные по количественному содержанию отдельных фаз, рассчитанные на основании результатов химического анализа (табл. 1–3) по разработанной авторами методике [14], представлены в табл. 4. Согласно химическому анализу, помимо основных фаз в образцах также присутствуют соединения фтора, железа и алюминия, количество которых, однако, находится ниже пределов чувствительности оборудования рентгенофазового анализа. Согласно литературе, указанные соединения присутствуют в виде фосфатов алюминия, железа и фторида кальция.

Обращает на себя внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония (в пределах чувствительности метода). В то же время имеются четкие рефлексы, характерные для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита – $(\text{KNH}_4)_2\text{SO}_4$. Возможность образования этих соединений в исследуемой системе ранее была описана авторами в статье [15, 16]. Образование указанных двойных солей подтверждает протекание процесса конверсии хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом аммония. Присутствие рефлексов, отвечающих аддукту карбамида с хлоридом аммония, также подтверждает протекание конверсионных процессов:



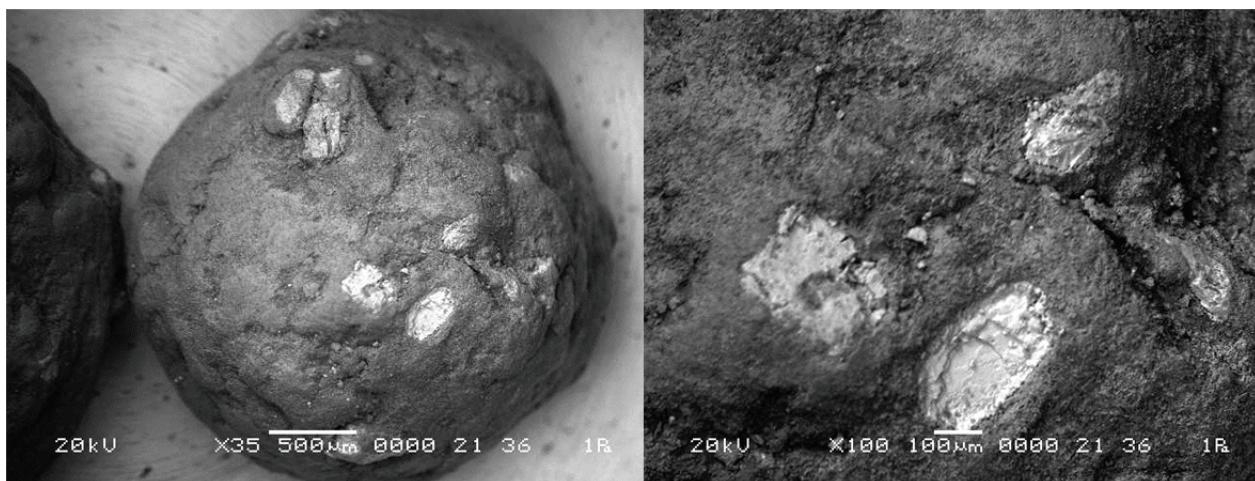


Рис. 3. Микрофотографии гранул NPK удобрения марки 10-19-25

Таблица 1

**Химический состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 16-16-16
с использованием приллированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50**

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
	1-й слой		2-й слой		3-й слой	
	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца
P ₂ O ₅ общ	16,36	15,71	16,53	15,81	16,49	16,14
P ₂ O ₅ усв (в 2%-ной лимонной кислоте)	16,07	15,18	16,17	15,42	16,09	15,81
P ₂ O ₅ вод	14,08	13,97	14,40	14,17	15,04	14,07
N _{общ}	15,75	15,43	15,96	16,1	15,83	15,75
N _{аммон}	9,24	9,63	9,29	9,79	9,36	9,43
N _{амид}	6,51	5,80	6,67	6,31	6,47	6,32
CaO _{общ}	0,46	0,66	0,62	0,59	0,53	0,71
CaO _{вод}	0,39	0,37	0,34	0,39	0,41	0,33
MgO	0,35	0,35	0,33	0,28	0,36	0,31
K ₂ O	16,47	16,31	16,52	16,64	16,32	16,46
Fe ₂ O ₃	0,18	0,13	0,25	0,21	0,21	0,14
Al ₂ O ₃	0,34	0,29	0,41	0,45	0,37	0,34
F	0,12	0,18	0,16	0,21	0,15	0,28
SO ₃ вод	16,12	15,78	15,87	16,21	16,37	16,04
SO ₃ общ	16,18	16,07	16,02	16,43	16,38	16,36
H ₂ O	0,89	1,06	1,04	0,97	0,93	0,94

В процессе хранения образцов удобрения марки 16-16-16 в течение 90 дней сформировался монолитный цилиндр, который при наложении усилий разрушался, тогда как образец удобрения марки 15-15-15 практически не слежался, наблюдалось несколько отдельных небольших агломератов, которые при наложении незначительных усилий разрушились (рис. 5).

Такие различия в слеживаемости близких по составу марок удобрений при использовании однотипных исходных реагентов на первый взгляд не совсем понятны. Однако, как следует из анализа расходных норм сырья (табл. 5), количест-

во амидного азота для получения удобрений марки 16-16-16, вводимого в составе карбамида, практически в два раза выше по сравнению с маркой 15-15-15, что и является, на наш взгляд, основной причиной различия в слеживаемости указанных марок удобрений.

Анализ данных химического анализа образцов исследуемых марок удобрений через 90 сут, как было отмечено ранее, показал незначительное отличие в содержании отдельных компонентов от первоначальных значений (табл. 1-3). Сравнение рентгенограмм отдельных слоев образцов удобрений после хранения в течение

90 сут показывает их идентичность. Основные рефлексы, их межплоскостные расстояния совпадают не только по брэгговскому углу, но и по

интенсивности, что подтверждает однородность количественного и качественного состава по глубине гранул (рис. 4).

Таблица 2

**Химический состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 16-16-16
с использованием приллированного карбамида**

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
	1-й слой		2-й слой		3-й слой	
	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца
P ₂ O ₅ общ	16,19	15,93	16,53	15,72	16,69	16,14
P ₂ O ₅ усв (в 2%-ной лимонной кислоте)	16,08	15,33	16,47	15,25	16,52	15,62
P ₂ O ₅ вод	14,56	14,95	15,52	14,72	16,16	15,25
N _{общ}	15,58	15,62	15,63	15,79	15,83	15,48
N _{аммон}	8,71	9,11	8,95	9,75	9,63	9,37
N _{амид}	6,87	6,51	6,68	6,04	6,20	6,11
CaO _{общ}	0,39	0,45	0,35	0,38	0,47	0,49
CaO _{вод}	0,34	0,39	0,29	0,31	0,43	0,42
MgO	0,31	0,31	0,18	0,36	0,11	0,25
K ₂ O	16,27	15,61	16,04	16,15	15,86	16,38
Fe ₂ O ₃	0,21	0,18	0,32	0,27	0,27	0,31
Al ₂ O ₃	0,36	0,31	0,34	0,37	0,46	0,39
F	0,23	0,22	0,19	0,24	0,16	0,18
SO ₃ вод	15,86	15,68	16,01	15,91	16,12	16,12
SO ₃ общ	16,03	16,16	16,21	16,37	16,17	16,42
H ₂ O	0,98	1,36	0,87	0,94	1,03	1,13

Таблица 3

Химический состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 15-15-15

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
	1-й слой		2-й слой		3-й слой	
	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца
P ₂ O ₅ общ	14,54	14,73	15,04	15,12	15,21	15,03
P ₂ O ₅ усв (в 2%-ной лимонной кислоте)	14,51	14,22	14,76	14,67	14,90	14,73
P ₂ O ₅ вод	12,96	13,75	13,60	14,14	14,08	13,87
N _{общ}	14,68	14,87	14,81	15,02	14,86	14,95
N _{аммон}	10,81	10,79	11,13	11,26	11,34	11,19
N _{амид}	3,87	4,08	3,68	3,76	3,52	3,76
CaO _{общ}	0,36	0,41	0,27	0,33	0,38	0,32
CaO _{вод}	0,32	0,32	0,16	0,25	0,23	0,24
MgO	0,35	0,30	0,24	0,26	0,18	0,24
K ₂ O	15,88	15,38	15,35	15,41	15,08	15,16
Fe ₂ O ₃	0,18	0,22	0,21	0,28	0,25	0,19
Al ₂ O ₃	0,27	0,28	0,23	0,34	0,35	0,29
F	0,37	0,34	0,41	0,29	0,33	0,37
SO ₃ вод	22,01	22,84	22,97	22,45	23,04	23,00
SO ₃ общ	22,04	23,11	23,13	22,85	23,35	23,26
H ₂ O	1,37	1,21	1,21	1,04	1,17	1,19

Таблица 4

Изменение минералогического состава образцов комплексных NPK удобрений в процессе хранения

Химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси $\geq 1\%$)	ЕС наименование	Молекулярная формула	Содержание в продукте, мас. %		
			16-16-16 (50 : 50)	16-16-16 (100)	15-15-15
Дигидрофосфат аммония	Ammonium dihydrogen orthophosphate	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	27,91	2,25	25,41
Хлорид калия	Potassium chloride	KCl	9,07	1,89	9,48
Карбамил	Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	6,54	6,37	4,70
Двойная соль сульфат калия-аммония	Ammonium potassium sulfate	$[\text{K}_3(\text{NH}_4)_2]_2\text{SO}_4$	32,00	26,15	32,83
Двойная соль дигидрофосфат калия-аммония	Potassium ammonium dihydrogen phosphate	$(\text{K}_3(\text{NH}_4)_{1-x})\text{H}_2\text{PO}_4$		27,41	22,39
Хлорид аммония	Ammonium chloride	NH_4Cl	5,18	10,93	3,10
Аллукт карбамида с хлоридом аммония	Ammonium chloride urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	12,37	13,54	17,80
Фторид кальция	Calcium fluoride	CaF_2	0,29	0,46	0,40
Сульфат кальция дигидрат	Calcium sulphate dihydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,26	1,76	0,69
Фосфат железа	Iron orthophosphate	FePO_4	0,38	0,30	0,50
Фосфат алюминия	Aluminum orthophosphate	AlPO_4	0,84	0,86	0,93
Сульфат магния двуводный	Magnesium sulfate dihydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,30	2,02	0,98
Оксид кремния	Silicon dioxide	SiO_2	2,86	2,71	2,83

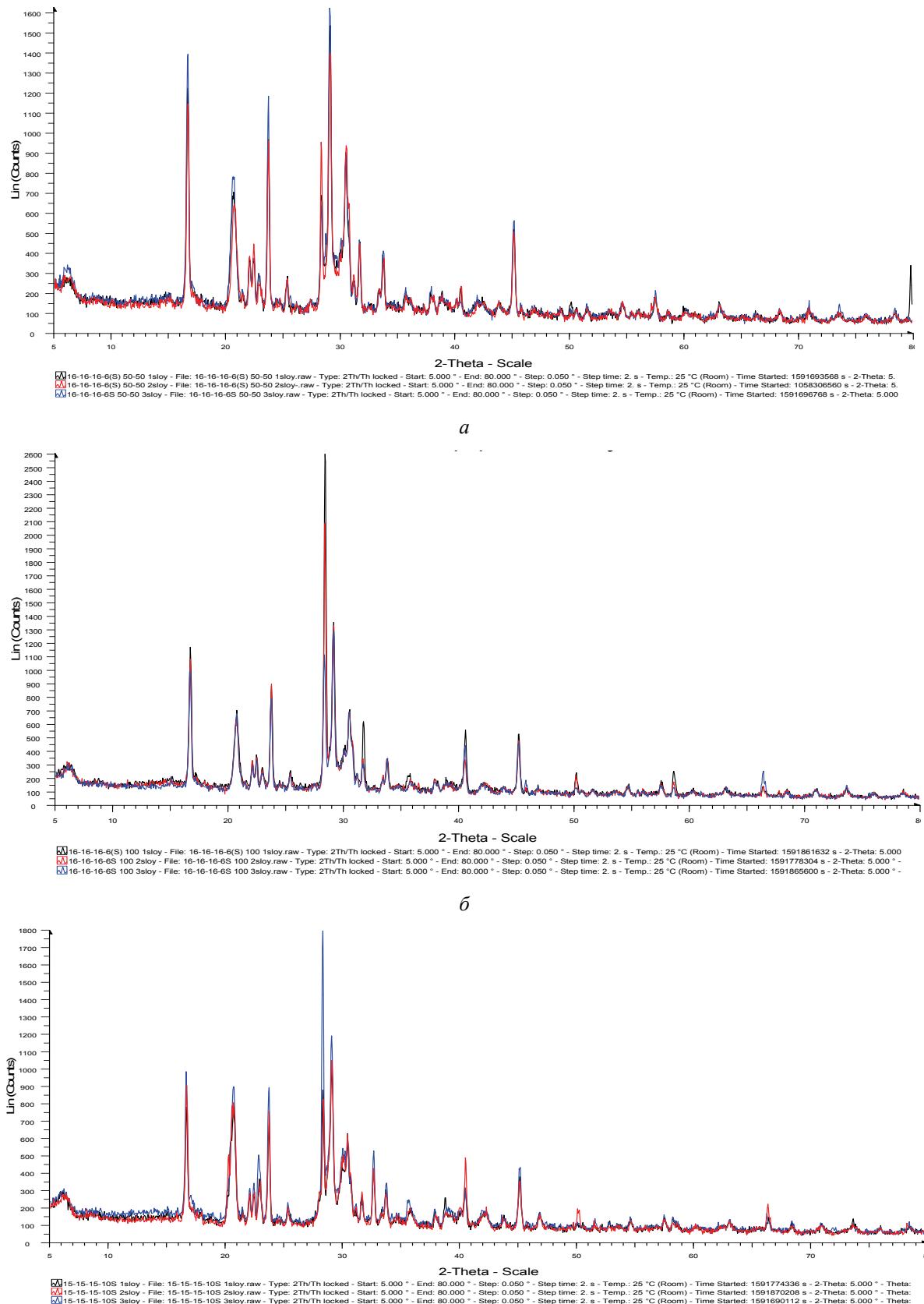


Рис. 4. Рентгенограммы всех слоев NPK удобрений:
a – марка 16-16-16 с использованием приллированного
и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50;
b – марка 16-16-16 с использованием приллированного карбамида; *c* – марка 15-15-15

Таблица 5

Нормы расхода сырья

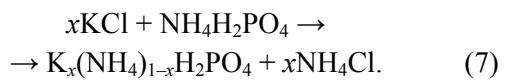
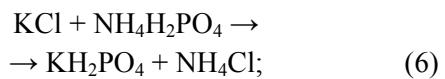
Продукт	Сырьевой компонент (материал)	Норма расхода, кг
Цех гранулированного аммофоса		
NPK 15-15-15-10S, 1 т натуры	Кислота фосфорная, 100% P_2O_5 , кг	150,871
	Кислота серная, кг мнг	292,499
	Аммиак, 100% NH_3, кг	140,309
	Калий хлористый, 100% K_2O , кг	150,645
	Карбамид, 46,2% N, кг натуры	78,883
Цех сложно-смешанных минеральных удобрений		
NPK 16-16-16-6S, 1 т натуры	Кислота фосфорная, 100% P_2O_5 , кг	160,723
	Кислота серная, кг мнг	205,828
	Аммиак, 100% NH_3, кг	112,262
	Калий хлористый, 100% K_2O , кг	160,481
	Карбамид, 46,2% N, кг натуры	134,634



Рис. 5. Образцы NPK удобрений после трехмесячного хранения:
 а – марка 16-16-16; б – марка 15-15-15

Однако совмещение двух рентгенограмм для одного и того же слоя исследуемых марок удобрения, снятых в начальный момент времени и после трехмесячного хранения в условиях, соответствующих нахождению гранул удобрений в контейнерах (рис. 6–7), позволяет сделать вывод о протекании химических и физико-химических превращений, приводящих к изменению как фазового состава, так и количественного содержания отдельных фаз. В частности, для всех марок удобрений наблюдаются пики при следующих значениях 2θ : 20,5; 28,2; 29; 30,3; 32,8; 40,6; 42,3; 47; 50,2; 66,5. При 2θ , равном 28,2; 40,6 и 50,2, происходит значительное снижение или полное исчезновение пики, которые соответствуют кристаллическому хлористому калию, а при 2θ , равном 32,8 и 47, происходит увеличение

интенсивности пиков, которые соответствуют хлористому аммонию. При остальных значения 2θ происходит изменение интенсивности пиков, что говорит об увеличении или уменьшении содержания отдельных фаз. Помимо указанных ранее реакций 1–5, как видно из табл. 1, для всех марок удобрений наблюдается значительное снижение содержания дигидрофосфата аммония с 23,24–27,91 до 2,25–7,40%, а также хлорида калия и образование новой фазы – двойной соли фосфата калия-аммония (до 27,41%) по следующей реакции:



Обращает на себя внимание наличие на рентгенограмме образца удобрения марки 16-16-16, полученного с использованием приллированного карбамида (рис. 6, *б*), пиков хлористого калия, позволяющих отнести данный компонент к основным фазам, что подтверждается максимальным содержанием хлористого калия и дигидрофосфата аммония в образце данного удобрения по сравнению с другими удобрениями. Это свидетельствует о замедлении протекания вторичных конверсионных превращений в процессе хранения удобрений при использовании приллированного карбамида и, вероятно, обусловлено влиянием химических добавок, вводимых в процессе приллирования плава карбамида для снижения его гигроскопичности.

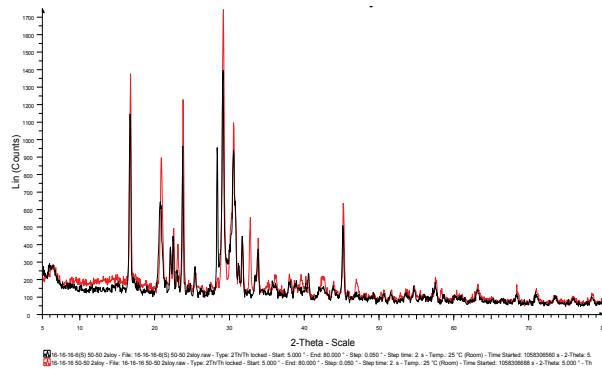
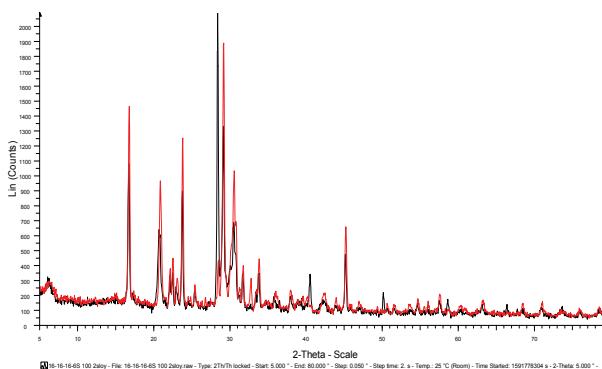
*а**б*

Рис. 6. Рентгенограммы 2-го слоя NPK удобрения марки 16-16-16 в первоначальный момент времени (—) и после трехмесячного хранения (—):

а – с использованием приллированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50; *б* – с использованием приллированного карбамида

Заключение. Результаты химических и физико-химических исследований показывают отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул сложноСмешанных удобрений марок 16-16-16 и 15-15-15, что свидетельствует об оптимальной организа-

ции технологического процесса и способа введения азот-, фосфор- и калийсодержащих ингредиентов.

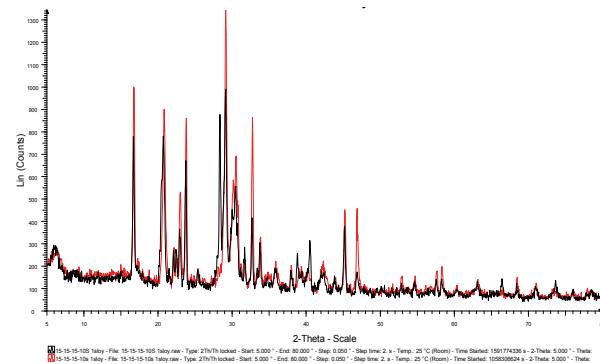
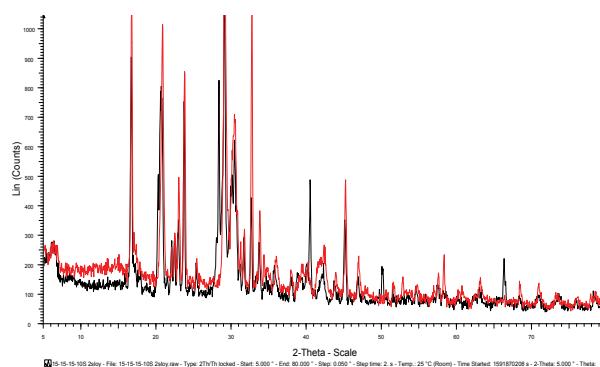
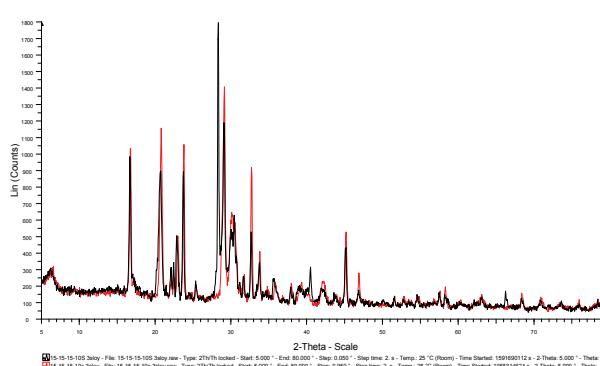
*а**б**в*

Рис. 7. Рентгенограммы отдельных слоев

NPK удобрения марки 15-15-15 в первоначальный момент времени (—)

и после трехмесячного хранения (—):

а – первый слой; *б* – второй слой; *в* – третий слой

Данные рентгенофазового анализа образцов комплексных удобрений подтверждают протекание конверсионных процессов как на стадии гранулирования и сушки, так и в процессе складского хранения конечной продукции. Это подтверждается наличием четких рефлексов, характерных для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита – $(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

а также отвечающих аддукту карбамида с хлоридом калия в образцах в начальный момент времени (поступление продукта на склад). Получены новые научные данные о протекании вторичных конверсионных процессов на стадии хранения, приводящих к существенному изменению минералогического состава и, как следствие, изменению физико-механических свойств удобрений. В частности, при хранении в течение 90 сут содержание дигидрофосфата аммония снижается с 23,24–27,91 до 2,25–7,40%, а хлорида калия с 9,07–9,48 до 1,89–5,31%. При этом в составе продукта установлено образование новой фазы – двойной соли дигидрофосфата калия-аммония (до 27,41%).

Определено, что при использовании прилорированного карбамида конечный продукт подвержен меньшей слеживаемости по сравнению с использованием в качестве сырья гранулированного карбамида, что, по мнению авторов, связано с замедлением вторичных конверсионных процессов за счет присутствующих в составе прилорированного карбамида добавок. Так, отмечается факт снижения слеживаемости для образцов удобрений марки 15-15-15, рецептура которых содержит значительно меньше карбамида.

Полученные результаты будут использованы для разработки рекомендаций по улучшению физико-механических свойств комплексных удобрений.

Список литературы

1. Классен П. В., Гришаль И. Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. Л.: Химия, 1990. 304 с.
2. Норов А. М., Суходолова В. Ю. Применение опыта и научного потенциала АО «НИУИФ» для создания и внедрения наилучших доступных гибких технологий комплексных фосфорсодержащих удобрений // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 250–261.
3. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
4. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds / J. R. Lehr [et al.] // Chem. Eng. Bull. 1967. No. 6. P. 37.
5. Колпаков В. М., Кочетова И. М., Норов А. М., Соколов В. В. Сравнительный анализ свойств гранулированных NPK-удобрений, полученных различными способами // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 191–199.
6. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме: ГОСТ 30181.3–94. Введ. 01.07.94. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. 6 с.
7. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах: ГОСТ 30181.4–94. Введ. 01.07.94. Минск: Межгос. со-вет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. 9 с.
8. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли амидного азота в сложных удобрениях: ГОСТ 30181.5–94. Введ. 01.07.94. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. 5 с.
9. Удобрения минеральные. Методы определения содержания калия: ГОСТ 20851.3–75. Введ. 01.01.76. М.: Гос. ком. СССР по стандартам; Издательство стандартов, 1983. 22 с.
10. Крещков А. П. Основы аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1961. 635 с.
11. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1–82 – ГОСТ 21560.3–82. Введ. 01.01.83. М.: Гос. ком. СССР по стандартам; Издательство стандартов, 1985. 19 с.
12. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
13. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 92–97.
14. Дормешкин О. Б. Реологические свойства карбамидсодержащих суспензий при получении комплексных NPK и NPKS удобрений // Химическая технология. 2016. № 12. С. 538–543.
15. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 3–8.

16. Дормешкин О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 54–59.

References

1. Klassen P. V., Gryshal' Y. G. *Osnovnye protsessy tekhnologii mineral'nykh udobreniy* [Main processes of the technology of mineral fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 304 p.
2. Norov A. M., Suhodolova V. Y. Applying the experience and scientific potential of JSC “NIUIF” to create and implement the best available flexible technologies for complex phosphorus-containing fertilizers. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta* [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation], Vologda, 2019, vol. 2, pp. 250–261 (In Russian).
3. Kononov A. V., Sterlyn V. N., Edokymova L. Y. *Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobreniy* [Fundamentals of complex fertilizer technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p.
4. J. R. Lehr [et al.]. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds. *Chem. Eng. Bull.*, 1967, no. 6, pp. 37.
5. Kolpakov V. M., Kochetova Y. M., Norov A. M., Sokolov V. V. Comparative analysis of properties of granular NPK-fertilizers obtained by various methods. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta* [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation], Vologda, 2019, vol. 2, pp. 191–199 (In Russian).
6. GOST 30181.4-94. *Metod opredeleniya massovoy doli azota v udobreniyakh, soderzhashchikhsya v slozhnykh ydobreniyakh i selitrakh v ammoniynoy i nitratnoy phormakh* [Method for determining the mass fraction of nitrogen in fertilizers containing nitrogen in nitrate form]. Minsk, Belorus. gos. in-t standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1996. 6 p. (In Russian)
7. GOST 30181.4-94. *Metod opredeleniya summarnoy doli azota, soderzhashikh azot v nitratnoy phorme* [Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers]. Minsk, Belorus. gos. in-t standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1996. 9 p. (In Russian)
8. GOST 30181.5-94. *Metod opredeleniya massovoy doli amidnogo azota v slozhnykh ydobreniyakh* [Mineral fertilizers. Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers]. Minsk, Belorus. gos. in-t standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1996. 5 p. (In Russian)
9. GOST 20851.3-75. *Metody opredeleniya soderzhaniya kaliya* [Mineral fertilizers. Methods for the determination of potassium content]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 22 p. (In Russian)
10. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p.
11. GOST 21560.1-82 – 21560.3-82. *Ydobreniya mineral'nye. Metody ispytaniy* [Mineral fertilizers. Test methods]. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., 1985. 19 p. (In Russian).
12. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
13. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Gavrilyuk A. N. Study of the composition of products of JSC “Gomel Chemical Plant” exported to the EU countries and subject to registration in accordance with the REACH regulation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2009, issue 17, pp. 92–97 (In Russian).
14. Dormeshkin O. B. Rheological properties of urea-containing suspensions in the preparation of complex NPK and NPKS fertilizers. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2016, no. 12, pp. 538–543 (In Russian).
15. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Gavrilyuk A. N. Low-waste technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue 15, pp. 3–8 (In Russian).
16. Dormeshkin O. B. Features of chemical transformations occurring at the stage of granulation and drying of complex fertilizers in the presence of KCl. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 54–59 (In Russian).

Информация об авторах

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Information about the authors

Hauryliuk Andrei Nikolaevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Professor of the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Поступила 11.11.2020