

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.152.3

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-224-236>

Поступила в редакцию 23.03.2022

Received 23.03.2022

О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***СОЛЕВОЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ОБЪЕМЕ ГРАНУЛ УДОБРЕНИЙ НА СТАДИИ ХРАНЕНИЯ**

Аннотация. Приведены результаты исследований солевого состава и физико-химических процессов, протекающих в отдельных слоях (объеме) гранул комплексных удобрений на основе фосфатов аммония на стадии складского хранения до 180 сут. Данные химических и физико-химических исследований, а также анализ микрофотографий и поэлементного состава показал отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул удобрений при их поступлении на склад из технологического процесса. Установлено протекание вторичных конверсионных процессов в объеме гранул в течение 3- и 6-месячного хранения, приводящих, в частности, к существенному снижению содержания в продукте дигидрофосфата аммония с 25,41–27,91 до 1,23–3,25 мас.% и карбамида, а также образованию новых двойных солей и аддуктов: $(K_x(NH_4)_{1-x}) \cdot H_2PO_4$, $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$. Изменение фазового состава продукта в процессе длительного хранения и связанное с этим химическое взаимодействие между слоями отдельных гранул сопровождается увеличением слеживаемости. Установлена зависимость слеживаемости продукта от вида вводимого азотсодержащего компонента и форм содержания в нем азота. Результаты исследования позволили рекомендовать пути снижения слеживаемости и улучшения физико-механических свойств комплексных удобрений, в частности, повышение мольного соотношения на стадии аммонизации до значений, соответствующих образованию диаммонийфосфата; увеличение соотношения аммонийной к амидной форме азота; увеличение доли гранулированного карбамида в составе удобрения с последующим полным исключением приллированного карбамида.

Ключевые слова: комплексные минеральные удобрения, объем гранулы, гигроскопичность, слеживаемость, хранение, физико-химические превращения, качество, кондиционирование

Для цитирования. Дормешкин, О. Б. Солевой состав и физико-химические процессы в объеме гранул удобрений на стадии хранения / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 224–236. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-224-236>

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***SALT COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROCESSES
IN THE VOLUME OF FERTILIZER GRANULES AT THE STORAGE STAGE**

Abstract. The results of studies of the salt composition and physicochemical processes occurring in separate layers (volume) of granules of complex fertilizers based on ammonium phosphates at the stage of storage in the interval up to 180 days are given. The data of chemical and physicochemical studies, as well as the analysis of microphotographs and element-by-element composition of granules showed the absence of a significant gradient of concentrations of individual components in the volume of granules when they arrive from the technological process. The course of secondary conversion processes in the volume of granules during 3 and 6 months of storage was established, leading, in particular, to a significant decrease in the content of ammonium dihydrogen phosphate in the product from 25.41–27.91 to 1.23–3.25 % and urea, as well as the formation of new double salts and adducts: $(K_x(NH_4)_{1-x}) \cdot H_2PO_4$, $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$. The change in the phase composition of the product during long-term storage and the associated chemical interaction between the layers of individual granules is accompanied by an increase in caking. It is established that during 3 and 6 months of storage, the content of the liquid phase increases, which leads to a partial decrease in the content of individual components. The most active process of sorption of water vapor proceeds in the 1st (outer layer) of granules, while fluctuations in its content in deeper layers are within the margin of error. The dependence of the caking of the product on the type of injected nitrogen-containing component and the forms of nitrogen content in it has been established. The results of the study made it possible to recommend ways to reduce caking and improve the physical and mechanical properties of complex fertilizers during their storage and transportation: increasing the molar ratio at the ammoniation stage to values corresponding to the formation of diammonium phosphate; increasing the ratio of ammonium to the amide form of nitrogen; an increase in the proportion of granular urea in the composition of the fertilizer, followed by the complete exclusion of prilled urea.

Keywords: complex mineral fertilizers, granule volume, hygroscopicity, caking, storage, physicochemical transformations, quality, conditioning

For citation. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N. Salt composition and physicochemical processes in the volume of fertilizer granules at the storage stage. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 224–236 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-224-236>

Введение. Существенным отличием минеральных удобрений от иных видов химической продукции является сезонность их применения. Основной объем минеральных удобрений вносится в почву в предпосевной и посевной период, тогда как производство минеральных удобрений является непрерывным, круглогодичным. Таким образом, значительный период времени удобрения находятся на хранении на складах производителя, специализированных оптовых складах покупателей либо сельскохозяйственных предприятий, что отрицательно влияет на качественные показатели минеральных удобрений и нередко приводит к полной потере их потребительских свойств в виду существенного снижения прочности и физического разрушения гранул, образования прочных агломератов, значительного пылеобразования и т.д. Закономерно, что среди основных показателей, регламентирующих качество минеральных удобрений, важнейшими являются их физико-механические свойства – слеживаемость, гигроскопичность, статическая прочность и истираемость, рассеиваемость, рассыпчатость и др. Вопросам повышения качества удобрений, а также разработке новых способов их кондиционирования посвящено большое количество исследований и научных публикаций [1–3]. Однако данные о химических и физико-химических превращениях, протекающих в объеме гранул в процессе длительного хранения, и их влиянии на изменение физико-механических свойств удобрений носят отрывочный характер. Предметом исследований большинства авторов явилось изучение изменения количественных показателей – прочности, слеживаемости, гигроскопичности во времени при различных условиях хранения (влажность, температура) [4–5]. Кроме того, при проведении исследований авторы рассматривали комплексные минеральные удобрения как совокупность отдельных монокристаллов, имеющих однородный состав по всему объему (глубине) гранул, и соответственно анализировали усредненный химический состав отдельных проб удобрений. Наиболее распространенным промышленным методом получения гранулированных комплексных удобрений является метод окатывания в аппаратах барабанного типа, предполагающий последовательное нанесение отдельных слоев (частиц ретур или плава) на наружную поверхность формируемой гранулы. При этом формирование гранул заданного размера протекает по мере их продвижения по длине барабана. Как установлено авторами в рамках ранее выполненных исследований [6], процессы гранулирования и сушки комплексных удобрений сопровождаются протеканием конверсионных процессов с образованием аддуктов и ряда двойных солей, что в свою очередь приводит к изменению как содержания отдельных форм макроэлементов, так и к изменению физико-механических свойств продукта. Можно предположить протекание химических и физико-химических процессов между компонентами в отдельных слоях в объеме гранулы, приводящих к изменению физико-механических свойств удобрений не только в процессе их получения, но и на последующих стадиях транспортировки и хранения, что является одной из основных причин ухудшения потребительских свойств удобрений.

Таким образом, для получения более полной и объективной информации о характере процессов, протекающих на стадии длительного хранения комплексных удобрений, представляется необходимым изучение состава отдельных слоев в объеме гранул. Анализ количественных данных физико-механических свойств однотипных комплексных удобрений, приводимых различными авторами, показал существенные расхождения. Это обусловлено тем, что принятая номенклатура отражает только содержание отдельных макро и микроэлементов, но не учитывает вид и качество используемого сырья, особенности отдельных технологических процессов и применяемого оборудования. Вышеперечисленные и иные факторы, в значительной степени влияющие на физико-механические характеристики, объясняют существенные различия в свойствах аналогичных марок комплексных удобрений отдельных производителей и не позволяют полностью аппроксимировать результаты исследований конкретных марок удобрений одного производителя на аналогичные по содержанию марки иных производителей.

В связи с этим цель исследований – изучение химических и физико-химических превращений в объеме гранул в процессе длительного хранения комплексных минеральных удобрений, их влияние на изменения физико-механических свойств и подготовка рекомендаций по снижению негативного влияния протекающих процессов на качество продукта.

Методика эксперимента и методы исследования. Для проведения исследований использованы образцы комплексных гранулированных NPK удобрений, производимых на ОАО «Гомельский химический завод» по технологии, разработанной совместно учеными Белорусского государственного технологического университета и специалистами предприятия [7] следующих марок: 16-16-16 (с использованием в качестве азотного сырья приллированного и гранулированного карбамида в массовом соотношении 50 : 50); 16-16-16 (с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида); 15-15-15. Для исследований совместно со специалистами завода отбирали три серии образцов указанных выше марок удобрений: непосредственно с ленточного конвейера после барабанного гранулятора, т.е. перед их попаданием в прицеховой склад; через 3 мес. хранения продукта на складе; через 6 мес. хранения. Такой интервал отвечает фактической продолжительности хранения и транспортировки удобрений.

Для проведения химических анализов на содержание соответствующих элементов использовали стандартные методы [8–11]. 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 [12]. Допустимые расхождения между параллельными определениями при нахождении содержания калия, согласно требованиям, не превышали 0,3 абс.%, при определении сульфат-иона – 0,8 отн.% [13, 14]. Оценку погрешности при исследовании конверсионных процессов выполняли путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе [15].

Рентгенографическое исследование проводили с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на волновом спектрометре Axios фирмы PANalytical (Нидерланды). Исследования поверхностной структуры полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводили 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). Выделение заданной фракции удобрений (–4 мм + 3 мм) – на аналитической просеивающей машине AS 200 фирмы Retsch (Германия).

При изучении химического и минералогического состава образцов удобрений в объеме гранул каждую гранулу выбранной фракции равномерно стачивали с отбором проб материала по глубине гранулы: 1, 2 мм и сердцевина гранулы. Контроль толщины стачиваемого слоя осуществляли микрометром путем трех измерений в различных плоскостях. Для каждой марки удобрения готовили 3 образца (1-й слой – наружный, 2-й слой – промежуточный и 3-й слой – сердцевина).

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты анализов отдельных слоев гранул комплексных удобрений показали однородность их химического состава (табл. 1). Аналогичные результаты получены для всех исследованных марок удобрений. Сравнительный анализ рентгенограмм первых трех слоев исследуемых марок удобрений (рис. 1) показывает, что основные рефлексы и их межплоскостные расстояния совпадают не только по брэгговскому углу, но и по интенсивности, что подтверждает вывод об идентичности состава в объеме гранул в рамках каждой марки удобрения для каждого фиксированного времени отбора (хранения) образцов.

Известно, что неоднородность состава гранул комплексных удобрений, особенно при введении хлористого калия через ретурный тракт, является одной из причин снижения прочности гранул, увеличения истираемости и слеживаемости. Особенность принятого в цехах гранулированного аммофоса (марка 15-15-15) и сложно-смешанных удобрений (марка 16-16-16) техноло-

Таблица 1. Поэлементный химический состав удобрения марки 16-16-16 (100)

Table 1. Chemical composition of fertilizer grade 16-16-16 (100)

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%											
	1-й слой				2-й слой				3-й слой			
	0 мес.		6 мес.		0 мес.		6 мес.		0 мес.		6 мес.	
	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01	Axios	JED 22-01
N	–	16,57	–	17,20	–	17,01	–	17,29	–	17,19	–	16,62
O	39,47	40,40	40,13	39,34	38,96	39,41	39,95	38,87	40,21	39,85	40,31	39,54
F	0,21	0,25	0,19	0,23	0,17	0,24	0,15	0,18	0,19	0,21	0,21	0,16
Na	0,67	0,65	0,63	0,54	0,75	0,62	0,72	0,61	0,61	0,54	0,57	0,43
Mg	0,19	0,17	0,19	0,22	0,16	0,13	0,26	0,22	0,09	0,10	0,18	0,26
Al	0,33	0,38	0,21	0,26	0,37	0,41	0,19	0,28	0,41	0,47	0,35	0,26
Si	1,34	1,21	1,03	0,94	1,56	1,36	1,16	1,27	1,32	1,14	0,91	1,31
P	7,43	7,84	6,98	7,23	7,37	7,52	7,05	7,21	7,21	7,34	7,37	6,85
S	6,97	6,31	7,12	6,74	7,18	6,62	6,91	7,14	7,31	6,97	7,23	7,01
Cl	12,63	12,08	13,16	12,64	12,53	12,41	12,75	12,54	12,69	11,87	13,03	12,42
K	13,95	12,97	14,17	14,08	14,27	13,21	13,96	13,72	14,12	13,48	13,88	14,36
Ca	0,49	0,35	0,32	0,26	0,51	0,36	0,42	0,31	0,29	0,23	0,49	0,44
Fe	0,59	0,67	0,16	0,27	0,51	0,60	0,29	0,33	0,38	0,49	0,37	0,21
Zn	0,07	0,11	0,03	0,02	0,09	0,10	0,05	0,01	0,12	0,09	0,02	0,11
Mn	0,03	0,04	0,01	0,03	–	–	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02

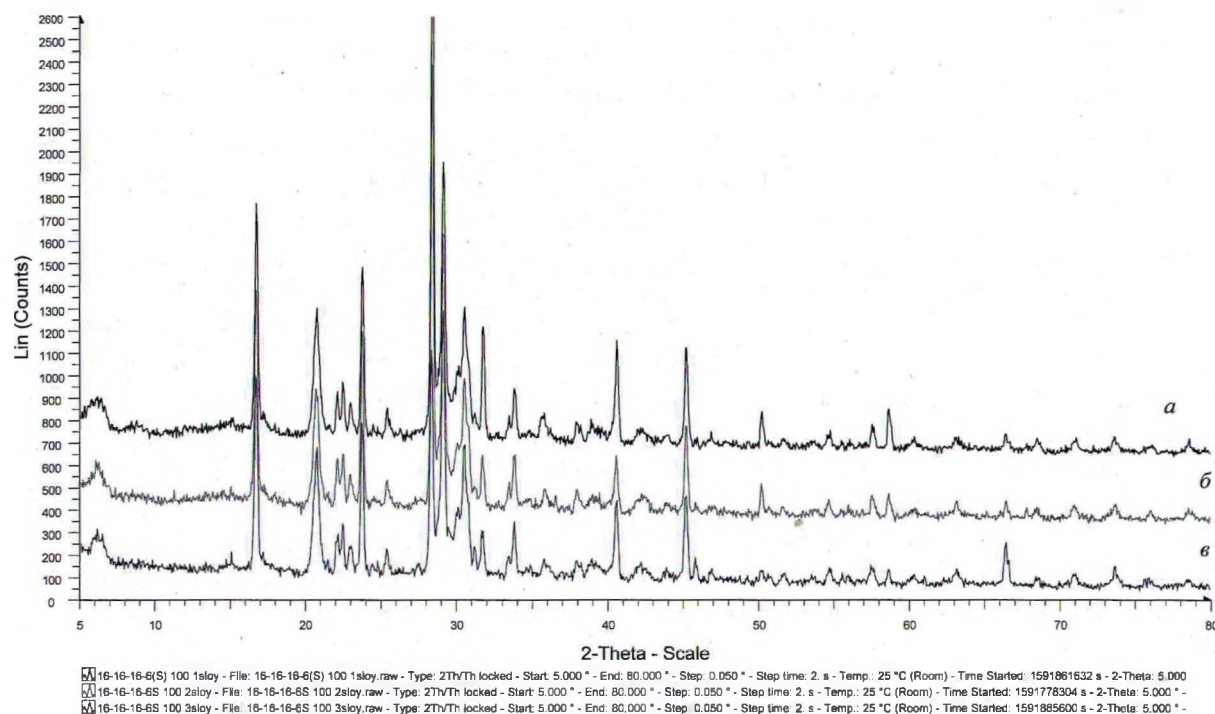


Рис. 1. Рентгенограммы 1–3 слоев NPK удобрений марки 16-16-16 *a* – первый слой; *b* – второй слой; *c* – третий слой

Fig. 1. X-ray diffractograms of 1–3 layers of NPK fertilizers grade 16-16-16 *a* – first layer; *b* – second layer; *c* – third layer

Таблица 2. Химический состав NPK удобрения марки 16-16-16 с использованием приллированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50

Table 2. The chemical composition of NPK fertilizer grade 16-16-16 using prilled and granular urea in a ratio of 50: 50

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%								
	1-й слой			2-й слой			3-й слой		
	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.
P ₂ O ₅ общ	16,36	15,71	15,57	16,53	15,81	15,72	16,49	16,14	15,97
P ₂ O ₅ усв (в 2 %-й лимонной кислоте)	16,07	15,18	14,63	16,17	15,42	14,18	16,09	15,81	14,33
P ₂ O ₅ вод	14,08	13,97	12,65	14,40	14,17	12,35	15,04	14,07	12,27
N общ	15,75	15,43	15,41	15,96	16,1	16,12	15,83	15,75	16,05
N аммон	9,24	9,63	9,12	9,29	9,79	9,87	9,36	9,43	9,37
N амид	6,51	5,80	6,29	6,67	6,31	6,25	6,47	6,32	6,68
CaO общ	0,46	0,66	0,69	0,62	0,59	0,56	0,53	0,71	0,64
CaO вод	0,39	0,37	0,29	0,34	0,39	0,33	0,41	0,33	0,42
MgO	0,35	0,35	0,42	0,33	0,28	0,23	0,36	0,31	0,27
K ₂ O	16,47	16,31	15,95	16,52	16,64	16,55	16,32	16,46	16,29
Fe ₂ O ₃	0,18	0,13	0,15	0,25	0,21	0,17	0,21	0,14	0,19
Al ₂ O ₃	0,34	0,29	0,25	0,41	0,45	0,37	0,37	0,34	0,42
F	0,12	0,18	0,11	0,16	0,21	0,19	0,15	0,28	0,23
SO ₃ вод	16,12	15,78	15,97	15,87	16,21	16,03	16,37	16,04	16,19
SO ₃ общ	16,18	16,07	16,23	16,02	16,43	16,18	16,38	16,36	16,51
H ₂ O	0,89	1,06	1,21	1,04	0,97	1,04	0,93	0,94	1,14

Таблица 3. Химический состав NPK удобрения марки 16-16-16 с использованием приллированного карбамида (100 %)

Table 3. The chemical composition of NPK fertilizer grade 16-16-16 using prilled urea (100 %)

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%								
	1-й слой			2-й слой			3-й слой		
	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.
P ₂ O ₅ общ	16,19	15,93	15,67	16,53	15,72	15,97	16,69	16,14	15,52
P ₂ O ₅ усв (в 2 %-й лимонной кислоте)	16,08	15,33	14,63	16,47	15,25	14,78	16,52	15,62	15,07
P ₂ O ₅ вод	14,56	14,95	12,94	15,52	14,72	13,22	16,16	15,25	12,79
N общ	15,58	15,62	15,05	15,63	15,79	16,01	15,83	15,48	16,45
N аммон	8,71	9,11	9,10	8,95	9,75	9,45	9,63	9,37	9,82
N амид	6,87	6,51	5,95	6,68	6,04	6,56	6,20	6,11	6,63
CaO общ	0,39	0,45	0,42	0,35	0,38	0,45	0,47	0,49	0,56
CaO вод	0,34	0,39	0,28	0,29	0,31	0,33	0,43	0,42	0,42
MgO	0,31	0,31	0,47	0,18	0,36	0,34	0,11	0,25	0,29
K ₂ O	16,27	15,61	16,18	16,04	16,15	15,95	15,86	16,38	16,47
Fe ₂ O ₃	0,21	0,18	0,23	0,32	0,27	0,19	0,27	0,31	0,33
Al ₂ O ₃	0,36	0,31	0,27	0,34	0,37	0,39	0,46	0,39	0,33
F	0,23	0,22	0,13	0,19	0,24	0,19	0,16	0,18	0,17
SO ₃ вод	15,86	15,68	15,16	16,01	15,91	16,18	16,12	16,12	16,03
SO ₃ общ	16,03	16,16	15,87	16,21	16,37	16,43	16,17	16,42	16,58
H ₂ O	0,98	1,36	1,43	0,87	0,94	1,11	1,03	1,13	1,03

гического процесса, предполагающего введение исходных компонентов непосредственно в гранулятор через трубчатый реактор и применение оптимальной конструкции внутренней насадки барабана, обеспечивают достижение высокой однородности и отсутствие градиента концентраций по объему гранулы.

Из результатов химического анализа образцов непосредственно с ленточного конвейера после барабанного гранулятора, после трех- и шестимесячного хранения (табл. 2–4) видно, что с увеличением продолжительности хранения образцов повышается содержание свободной воды (H_2O), что приводит к частичному уменьшению содержания отдельных компонентов.

Таблица 4. Химический состав NPK удобрения марки 15-15-15

Table 4. The chemical composition of NPK fertilizer grade 15-15-15

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%								
	1-й слой			2-й слой			3-й слой		
	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.	0 мес.	3 мес.	6 мес.
P_2O_5 общ	14,54	14,73	14,33	15,04	15,12	15,07	15,21	15,03	14,78
P_2O_5 усв (в 2%-ой лимонной кислоте)	14,51	14,22	12,54	14,76	14,67	14,18	14,90	14,73	13,43
P_2O_5 вод	12,96	13,75	11,03	13,60	14,14	11,91	14,08	13,87	11,03
N общ	14,68	14,87	14,75	14,81	15,02	15,39	14,86	14,95	15,05
N аммон	10,81	10,79	10,54	11,13	11,26	10,93	11,34	11,19	11,42
N амид	3,87	4,08	4,21	3,68	3,76	4,46	3,52	3,76	3,63
CaO общ	0,36	0,41	0,43	0,27	0,33	0,39	0,38	0,32	0,35
CaO вод	0,32	0,32	0,29	0,16	0,25	0,31	0,23	0,24	0,25
MgO	0,35	0,30	0,47	0,24	0,26	0,29	0,18	0,24	0,22
K_2O	15,88	15,38	15,32	15,35	15,41	15,01	15,08	15,16	15,21
Fe_2O_3	0,18	0,22	0,32	0,21	0,28	0,23	0,25	0,19	0,28
Al_2O_3	0,27	0,28	0,29	0,23	0,34	0,27	0,35	0,29	0,36
F	0,37	0,34	0,29	0,41	0,29	0,39	0,33	0,37	0,33
SO_3 вод	22,01	22,84	23,03	22,97	22,45	22,67	23,04	23,00	22,81
SO_3 общ	22,04	23,11	23,39	23,13	22,85	22,91	23,35	23,26	23,16
H_2O	1,37	1,21	1,34	1,21	1,04	1,17	1,17	1,19	0,89

Сравнение результатов химических анализов содержания различных форм фосфора через 180 дней показывает отсутствие протекания процесса ретроградации. По мнению авторов, это обусловлено использованием фосфатного сырья с низким содержанием полоторных оксидов, являющихся главной причиной ретроградации. Как видно из данных химического состава, содержание оксидов алюминия и железа колеблется в пределах от 0,18 до 0,4 %.

Увеличение содержания влаги возможно за счет ее сорбции из атмосферы. Другой причиной возрастания содержания влаги в процессе хранения могут являться протекающие конверсионные процессы между отдельными ингредиентами, связанные с переходом части воды из кристаллогидратов в свободную форму, либо образовавшейся в результате реакций. Однако в этом случае увеличение содержания свободной влаги наблюдалось бы по всей глубине гранул. Как видно из табл. 2–4, наибольшее возрастание содержания воды протекает в первом (наружном) слое гранул, тогда как колебания ее содержания в более глубоких слоях находятся в пределах погрешности соответствующих методов. Как известно из литературы, сорбция воды на поверхности водорастворимых материалов протекает с образованием водно-солевых комплексов (ВСК), под которыми следует понимать электронейтральные пары ионов, окруженных гидратной оболочкой. Движение ВСК должно приводить к постепенному размыванию пор, увеличению их диаметра и приводит к восстановлению газового диффузионного потока, что повышает способность поглощать влагу и, как следствие, способствует возрастанию слеживаемости.

На рис. 2 представлено совмещение трех рентгенограмм одного и того же слоя гранулы, снятых в различные временные интервалы: в начальный момент времени, после трех- и шестимесячного хранения в условиях, соответствующих нахождению гранул удобрений в контейнерах. Для всех марок удобрений наблюдаются одни и те же изменения при следующих значениях 2θ : 20,5; 28,2; 29; 30,3; 32,8; 40,6; 42,3; 47; 50,2; 66,5. Так, при 2θ равном 28,2; 40,6 и 50,2 происходит

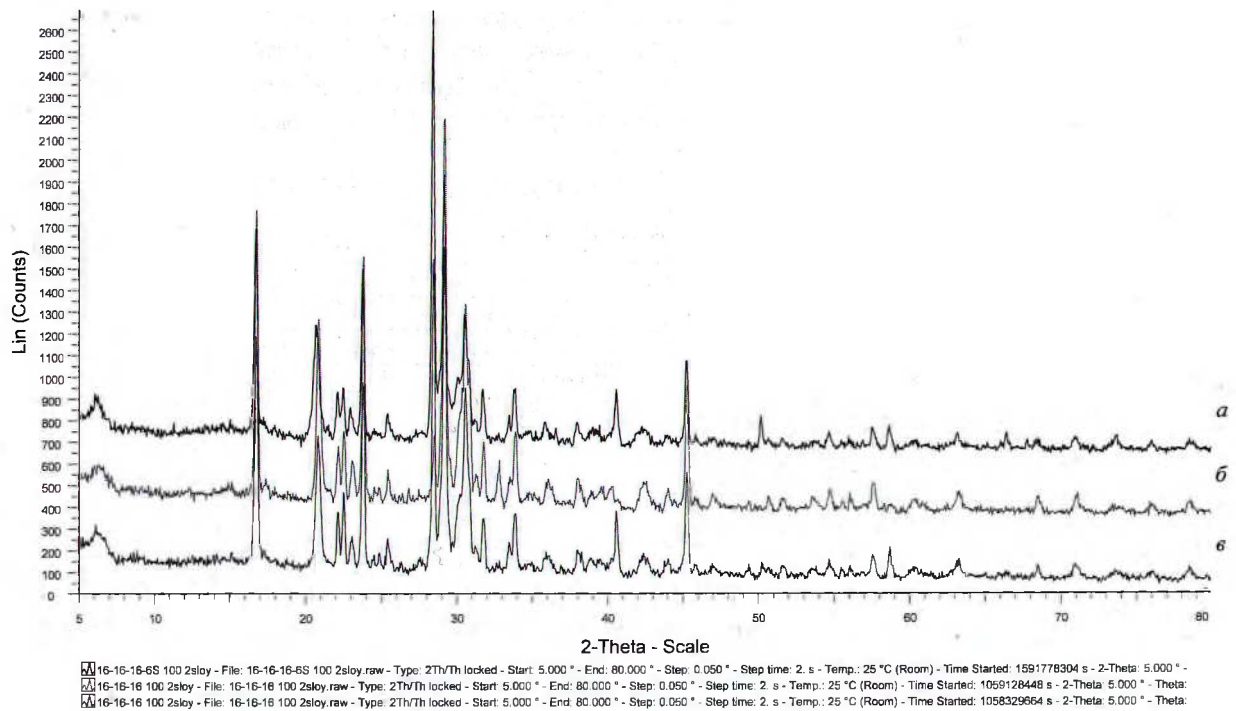


Рис. 2. Рентгенограммы второго слоя НРК удобрений марки 16-16-16: *a* – в первоначальный момент времени, *b* – после трехмесячного хранения; *c* – после шестимесячного хранения

Fig. 2. X-ray diffractograms of second layer of NPK fertilizers grade 16-16-16: *a* – at the initial time; *b* – after three months of storage; *c* – after six months of storage

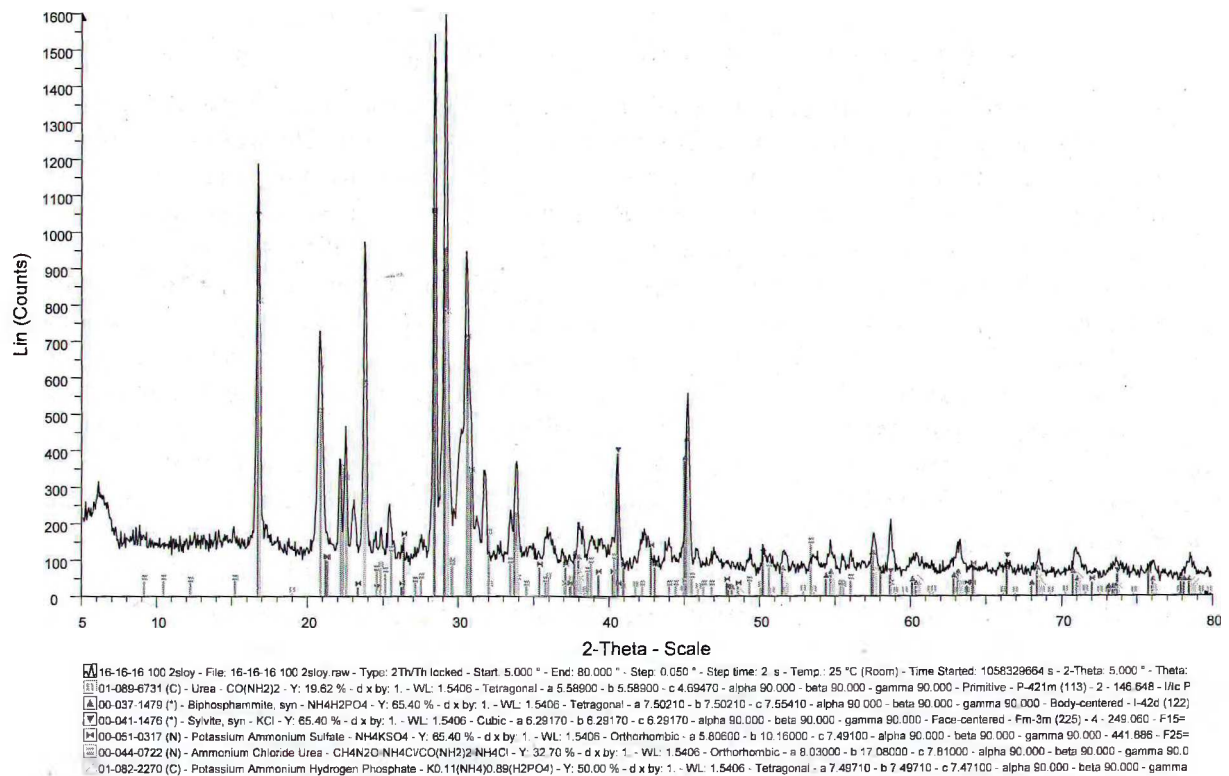


Рис. 3. Рентгенограмма второго слоя азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 16-16-16 после шестимесячного хранения

Fig. 3. X-ray diffractogram of second layer of NPK fertilizers grade 16-16-16 after six months of storage

Таблица 5. Изменение минералогического состава образцов комплексных NPK удобрений в процессе хранения

Table 5. Change in the mineralogical composition of samples of complex NPK fertilizers during storage

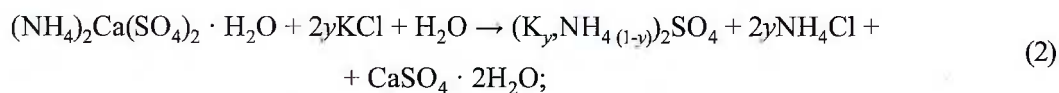
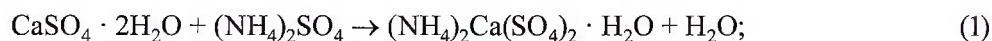
Химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси $\geq 1\%$)	Содержание в продукте, мас.%								
	16-16-16 (50:50)			16-16-16 (100)			15-15-15		
	0 ч	3 мес.	6 мес.	0 ч	3 мес.	6 мес.	0 ч	3 мес.	6 мес.
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – ammonium digidrogen orthophosphate	27,91	2,25	3,25	25,41	7,40	1,23	23,24	5,99	15,35
KCl – potassium chloride	9,07	1,89	10,65	9,48	5,31	4,12	2,49	1,13	9,84
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – urea	6,54	6,37	2,62	4,70	4,83	2,54	3,23	4,21	1,83
$[\text{K}_y(\text{NH}_4)_{1-y}]_2\text{SO}_4$ – ammonium potassium sulfate	32,00	26,15	12,31	32,83	29,15	25,97	44,85	40,81	15,04
$(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})\text{H}_2\text{PO}_4$ ammonium digidrogen phosphate	Не обнаружен	27,41	29,89	Не обнаружен	22,39	31,39	Не обнаружен	20,11	43,49
NH_4Cl – ammonium chloride	5,18	10,93	28,56	3,10	6,61	25,24	11,63	12,97	8,69
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{NH}_4\text{Cl}$ – ammonium chloride urea	12,37	13,54	0,56	17,80	16,84	0,33	8,83	7,72	0,69
CaF_2 – calcium fluoride	0,29	0,46	1,26	0,40	0,44	0,97	0,76	0,47	0,21
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – calcium sulphate dihydrate	1,26	1,76	0,36	0,69	0,40	0,47	1,26	0,07	0,52
FePO_4 – iron orthophosphate	0,38	0,30	0,83	0,50	0,48	0,79	0,40	0,43	0,73
AlPO_4 – aluminium orthophosphate	0,84	0,86	1,79	0,93	0,85	1,54	0,68	0,73	1,19
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – magnesium sulfate dihydrate	1,30	2,02	5,28	0,98	1,20	2,95	0,80	1,04	0,48
SiO_2 – silicon dioxide	2,86	2,71	2,64	2,83	2,69	2,46	1,83	1,79	1,94

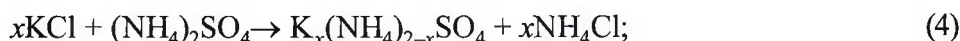
значительное снижение или полное исчезновение пиков, которые соответствуют кристаллическому хлористому калию, а при 2θ равном 32,8 и 47 происходит увеличение интенсивности пиков, которые соответствуют хлористому аммонiu. При остальных значениях 2θ происходит изменение интенсивности пиков, что говорит об увеличении или уменьшении той или иной фазы. Это свидетельствует о протекании вторичных конверсионных процессов между отдельными компонентами системы.

Так, основными фазами удобрения марки 16-16-16, изготовленного с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида после шестимесячного хранения образца, являются (рис. 3): $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; NH_4Cl ; $[\text{K}_y(\text{NH}_4)_{1-y}]_2\text{SO}_4$; $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; NH_4Cl ; дополнительными фазами: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 ; KCl.

Данные по химическим веществам, присутствующим в составе отдельных слоев исследуемых марок комплексных удобрений в соответствии с международными требованиями REACH, а также по изменению минералогического состава в процессе хранения в интервале 0–180 сут представлены в табл. 5. Возможность образования двойных солей калия и аммония при получении комплексных удобрений в исследуемой водно-солевой системе ранее была описана авторами [6, 15].

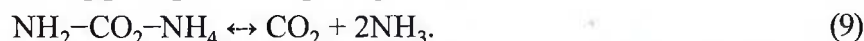
Образование указанных двойных солей, а также аддукта карбамида с хлоридом аммония подтверждает протекание вторичных конверсионных процессов хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом и дигидрофосфатом аммония согласно реакциям:



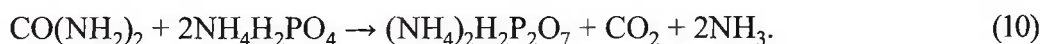


В результате протекания указанных выше реакций по всей глубине (объему) гранул изменяется структура как приповерхностного слоя, так и в объеме гранул, что приводит к снижению ее прочности, а при взаимодействии между поверхностными слоями отдельных гранул происходит увеличение слеживаемости, что подтверждается авторами работы [16].

Как отмечают авторы работы [17], содержащийся в составе комплексных удобрений карбамид в присутствии жидкой фазы (воды) может подвергаться гидролизу с образованием карбамата аммония, который в свою очередь разлагается на диоксид углерода и аммиак по известной реакции:



Кроме того, карбамид также способен разлагаться в присутствии дигидрофосфата по реакции (10):



Выделяющиеся газообразные продукты гидролиза карбамида не участвуют в перекристаллизации солей, входящих в состав комплексных удобрений, но дополнительно способствуют диффузионному разрушению структуры гранул и, следовательно, увеличению их пористости и возрастанию слеживаемости.

На важную роль образующейся в результате вторичных конверсионных процессов, согласно реакции (7), двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ в слеживаемости комплексных NPK удобрений указывают авторы ряда исследований [18, 19]. Протекание реакции аддуктообразования также является одной из важных причин ускорения конверсионного взаимодействия между дигидрофосфатом аммония и хлоридом калия (реакция 5) в присутствии карбамида за счет связывания одного из продуктов реакции (5) – хлорида аммония в виде аддукта с карбамидом, в результате чего реакция сдвигается вправо. Причем реакция образования аддукта карбамида ускоряется при низкой температуре и форсируется при низком содержании воды (условия характерные для стадии складского хранения комплексных удобрений), что обусловлено увеличением растворимости двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ с ростом температуры и содержания воды. В то же время при низких значениях температуры и влажности в указанной солевой системе данная двойная соль стабильна [18].

Из литературы известно [3], что образование двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ не происходит в смесях диаммонийфосфата, хлорида калия и карбамида. Следовательно, повышение мольного соотношения на стадии аммонизации минеральных кислот приведет к улучшению физико-механических свойств и снижению слеживаемости за счет уменьшения количества образующейся двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, а также понижению расходной нормы вводимого карбамида за счет дополнительного введения аммонийного азота.

Для оценки процессов и факторов, влияющих на слеживаемость удобрений, определены гигроскопические точки исследуемых образцов после шестимесячного хранения в соответствии с методикой, описанной в [11]. Для сравнения в соответствии с литературными данными [20] приведены результаты по гигроскопическим точкам растворимых веществ. Данные по гигроскопичности двойных солей и аддуктов карбамида ввиду их малой распространенности в литературе отсутствуют. Из табл. 6 видно, что удобрения, представляющие собой композицию из

различных компонентов, имеют более низкую гигроскопическую точку, чем отдельные компоненты, входящие в его состав, что коррелируется с литературными данными. В частности, известно, что даже малые количества высокогигроскопических веществ приводят к значительному повышению гигроскопичности всей смеси [20].

Таблица 6. Данные гигроскопичности комплексных удобрений и основных компонентов
Table 6. Hygroscopicity data of complex fertilizers and main components

$h_{гг}$ % отн. вл. воздуха	Наименование	Формула твердой фазы насыщенного раствора
67,8	Комплексное NPK удобрение марки 16-16-16 (50:50)	См. табл. 3
69,3	Комплексное NPK удобрение марки 16-16-16 (100)	См. табл. 6
63,2	Комплексное NPK удобрение марки 15-15-15	См. табл. 9
91,7	Дигидрофосфат аммония	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
77,9	Хлорид аммония	NH_4Cl
80,0	Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
75,6	Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
90,2	Сульфат магния двухводный	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
84,3	Хлорид калия	KCl

Следовательно, образующиеся в результате протекающих на стадии хранения и транспортировки химических превращений соединения будут оказывать существенное влияние на величину слеживаемости. Результаты определения слеживаемости исследуемых образцов показали, что в процессе хранения образцов удобрения марки 16-16-16 в течение 0–180 дней сформировался монолитный цилиндр, тогда как образец удобрения марки 15-15-15 практически не слежался. Наблюдалось несколько отдельных небольших агломератов, которые при наложении незначительных усилий разрушились (рис. 4). Такие различия в слеживаемости близких по составу марок удобрений на первый взгляд не совсем понятны. Однако, как следует из анализа расходных норм сырья, количество амидного азота для получения удобрений марки 16:16:16, вводимого в составе карбамида, в 2 раза выше по сравнению с маркой 15:15:15, что и является, на наш взгляд, одной из основных причин существенного различия в их слеживаемости.

Анализ характера изменения содержания отдельных солевых компонентов (в частности, карбамида, хлористого калия, дигидрофосфата аммония и хлорида аммония) в процессе хранения для комплексных удобрений марки 15-15-15 (табл. 5) свидетельствует об интенсивном протекании вторичных конверсионных процессов еще на стадии основного технологического процесса до поступления на стадию хранения, что оказывает положительное влияние на снижение слеживаемости данной марки удобрений. Этот вывод подтверждается результатами исследований, выполненных в НИУИФ и представленными в работах [16, 17], согласно которым наименьшую тенденцию к слеживаемости имеют образцы, в которых конверсионные взаимодействия протекают практически полностью на стадии основного технологического процесса. Так, предварительное смешение сульфата аммония, хлорида калия и нитрата аммония с NP-пульпой, при котором конверсионные взаимодействия полностью завершаются, позволяет получить NPK удобрения, менее склонные к слеживаемости и с более высокой статической прочностью гранул. В то же время образцы гранул, содержащие в своем составе кристаллы хлорида калия, напротив более склонны к слеживаемости. Данные явления, вероятнее всего, связаны с изменением поверхностного слоя гранул, происходящим благодаря протеканию вторичных конверсионных реакций в процессе их производства.

Как установлено в ходе исследований, на слеживаемость комплексных удобрений влияет не только соотношение амидных и аммонийных форм азота, но и вид применяемого карбамида (гранулированный либо приллированный). Так, для NPK удобрения марки 16:16:16 усилие разрушения цилиндра образца через 3 и 6 месяцев при использовании гранулированного карбамида составило 0,87 и 0,95 МПа соответственно, а при использовании приллированного карбамида

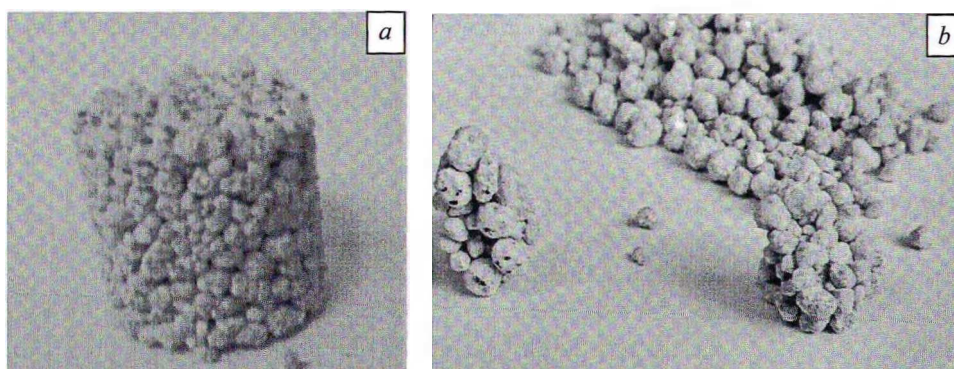


Рис. 4. Образцы NPK удобрений после шестимесячного хранения: *a* – марка 16-16-16(50/50); *b* – марка 15:15:15

Fig. 4. Samples of NPK fertilizers after six months of storage: *a* – grade 16-16-16(50/50); *b* – grade 15:15:15

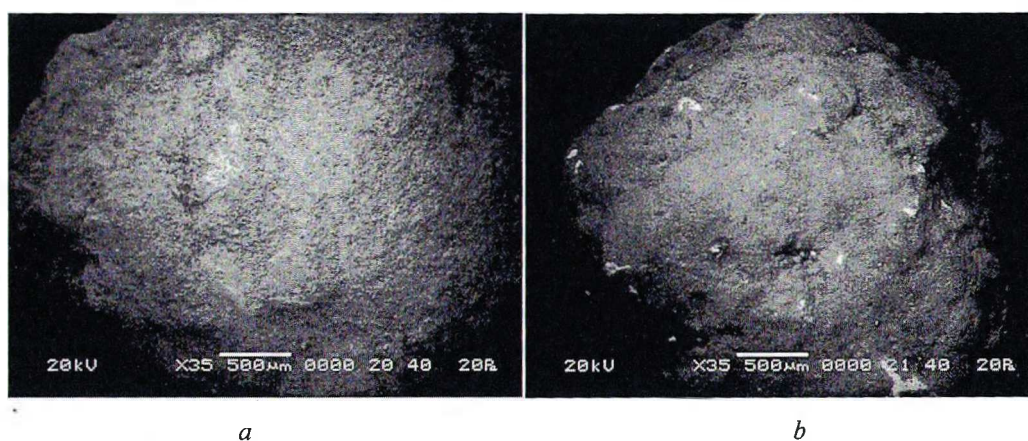


Рис. 5. Микрофотография гранулы NPK удобрения марки 16:16:16: *a* – гранулированный и приллированный карбамид 50/50 мас.%; *b* – 100 % приллированный карбамид

Fig. 5. Micrograph of NPK fertilizer granules grade 16:16:16: *a* – granulated and prilled urea 50/50wt.h.; *b* – 100 % prillid urea

да – 0,74 и 0,81 МПа соответственно. Микрофотографии гранул NPK удобрения марки 16:16:16 с использованием различных видов карбамида (рис. 5) наглядно демонстрируют существенные отличия в структуре поверхности гранул. В частности, если на рис. 5, *a* поверхность гранулы визуально однородна, то при использовании приллированного карбамида на поверхности гранулы выделяются неоднородные кристаллические зоны (рис. 5, *b*). Исследование поэлементного состава поверхности гранул для этих образцов показало неравномерность распределения калия по площади гранулы, а также наличие отдельных кристаллов хлорида калия, что может свидетельствовать о замедлении вторичных конверсионных процессов с участием хлорида калия в этом случае. Полученные результаты позволяют сделать вывод об улучшении физико-механических свойств, в частности слеживаемости и гигроскопичности комплексных удобрений, при использовании приллированных форм карбамида за счет замедления вторичных конверсионных процессов на стадии хранения удобрений.

Заключение. Результаты химических и физико-химических исследований сложно-смешанных удобрений на основе фосфатов аммония, а также анализ микрофотографий и поэлементного состава гранул показали отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул удобрений при их поступлении на склад из технологического процесса, что свидетельствует об оптимальной организации технологических стадий введения азот-, фосфор- и калийсодержащих компонентов. Установлено протекание вторичных конверсионных процессов в объеме гранул в течение 3 и 6 месяцев хранения, приводящих, в частности, к существенному снижению содержания в продукте дигидрофосфата аммония с 25,41–27,91 до 1,23–3,25 мас.%

и карбамида, а также образованию новых двойных солей и аддуктов: $(K_x(NH_4)_{1-x}) \cdot H_2PO_4$, $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$. Изменение фазового состава продукта в процессе длительного хранения и связанное с этим химическое взаимодействие между слоями отдельных гранул сопровождается увеличением слеживаемости.

Результаты исследования, полученные при выполнении работы, позволили рекомендовать следующие пути снижения слеживаемости: повышение мольного соотношения на стадии аммонизации до значений, соответствующих образованию диаммонийфосфата; увеличение соотношения аммонийной к амидной форме азота путем введения дополнительного количества NH_4^+ ; увеличение доли гранулированного карбамида в составе удобрения с последующим полным включением приллированного карбамида.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия».

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the State Research and Production Enterprise «Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry».

Список использованных источников

1. Классен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаль. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Норов, А. М. Применение опыта и научного потенциала АО «НИУИФ» для создания и внедрения наилучших доступных гибких технологий комплексных фосфорсодержащих удобрений / А. М. Норов, В. Ю. Суходолова // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 250–261.
3. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
4. Lehr, J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds / J. R. Lehr // Chem. Eng. Bull. – 1967. – N 6. – P. 37.
5. Сравнительный анализ свойств гранулированных NPK-удобрений, полученных различными способами / В. М. Колпаков [и др.] // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 191–199.
6. Дормешкин, О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl / О. Б. Дормешкин // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2016. – № 3. – С. 54–59.
7. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 3–8.
8. Удобрения минеральные. Метод определения содержания фосфора: ГОСТ 20851.2-75. Введ. 01.01.76. – М.: Госком СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 39 с.
9. 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. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. – 9 с.
10. 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.
11. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.] – М.: Химия, 1975. – 218 с.
12. Удобрения минеральные. Методы определения содержания калия: ГОСТ 20851.3-75. – Введ. 01.01.76. – Москва: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 22 с.
13. Крешков, А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М.: Госхимиздат, 1961. – 635 с.
14. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1-82–ГОСТ 21560.3-82. – Введ. 01.01.83. – Москва: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 19 с.
15. 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 неорганических веществ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 92–97.
16. Сравнительный анализ свойств гранулированных NPK-удобрений, полученных различными способами / В. М. Колпаков [и др.] // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 191–199.
17. Горбовский, К. Г. Исследование структурно-механических свойств гранул минеральных удобрений / К. Г. Горбовский, А. М. Норов, И. М. Кочетова // Труды НИУИФ: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 213–222.
18. Ando, J. Magnesium Ammonium Phosphates, Related Salts and Their Behavior in Compound Fertilizers / J. Ando, T. Akijama, M. Morita // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. – Vol. 41, N. 7. – P. 1716–1723. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1716>
19. Silverberg, J. Fertilizer caking, microscopic study of the mechanism of caking and its prevention in some granular fertilizers / J. Silverberg, J. R. Lehr, G. Hoffmeister // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1958. – Vol. 6, N 6. – P. 442–448. <https://doi.org/10.1021/jf60088a001>
20. Терещенко, А. Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ / А. Г. Терещенко. – Томск: изд-во Томск. политех. ун-та, 2011. – 79 с.

References

1. Klassen P. V., Gryshal' Y. G. *Main processes of the technology of mineral fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 304 p. (in Russian).
2. Norov A. M., Sukhodolova 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. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 250–261 (in Russian).
3. Kononov A. V., Sterlyn V. N., Edokymova L. Y. *Fundamentals of complex fertilizer technology*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p. (in Russian).
4. Lehr J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds. *Chemical engineering bulletin*, 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. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 191–199 (in Russian).
6. 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. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings of BSTU. Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2016, no. 3, pp. 54–59 (in Russian).
7. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Hauryliuk A. N. Low-waste technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings of BSTU. Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2007, no. 15, pp. 3–8 (in Russian).
8. State Standard 20851.2-75. *Phosphorus content determination methods*. Moscow, State Committee for Standards of the USSR. Publ., 1983. 39 p. (in Russian).
9. State Standard 30181.4-94. *Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers*. Minsk, Belarusian State Institution of Standartization and Sertification Publ, 1996. 9 p. (in Russian).
10. State Standard 30181.5-94. *Mineral fertilizers. Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers*. Minsk, Belarusian State Institution of Standartization and Sertification Publ., 1996. 5 p. (in Russian).
11. Kuvshinnikov I. M., Makarevich V. M., Levshina A. A., Osherovich R. Kh., Nepomnyashchaya N. A., Vinnik M. M. *Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphorus and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow: Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).
12. State Standard 20851.3-75. *Mineral fertilizers. Methods for the determination of potassium content*. Moscow, Standards Publishing House, 1983. 22 p. (in Russian).
13. Kreshkov A. P. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p. (in Russian).
14. State Standard 21560.1-82 – 21560.3-82. *Mineral fertilizers. Test methods*. Moscow, USSR State Commission for Standartization Publ., 1985. 19 p. (in Russian)
15. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Gavriluk 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. Ser. III. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings of BSTU. Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2009, no. 17, pp. 92–97 (in Russian).
16. Kolpakov V. M., Kochetova I. M., Norov A. M., Sokolov V. V. Comparative analysis of the properties of granular NPK-fertilizers obtained by various methods. *Trudy NIUIF. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 191–199 (in Russian).
17. Gorbovsky K. G., Norov A. M., Kochetova I. M. Study of structural and mechanical properties of granules of mineral fertilizers. *Trudy NIUIF. T. 2* [Proceedings of the NIUIF. Vol. 2]. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 213–222 (in Russian).
18. Ando J., Akijama T., Morita M. Magnesium Ammonium Phosphates, Related Salts and Their Behavior in Compound Fertilizers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, vol. 41, no. 7, pp. 1716–1723. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1716>
19. Silverberg J., Lehr J. R., Hoffmeister G. Fertilizer caking, microscopic study of the mechanism of caking and its prevention in some granular fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1958, vol. 6, no. 6, pp. 442–448. <https://doi.org/10.1021/jf60088a00120>
20. Tereshchenko A. G. *Hygroscopicity and caking of soluble substances*. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2011. 79 p. (in Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Information about the authors

Dormeshkin Oleg B. – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrei N. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru