

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В. В. Соколов¹, И. А. Почиталкина², Н. В. Николаева²

¹АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова»

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 15.11.2018г.

Аннотация. В связи с увеличением спроса на бестарные минеральные удобрения со стороны зарубежных партнеров, необходимо разработать метод контроля соблюдения условий их транспортировки до места назначения. Под воздействием экстремальных условий транспортировки удобрений возможно снижение их качества, проявляющееся в повышении гигроскопичности, слеживаемости гранул, а также снижении их прочности.

Для изучения поведения гранулированных минеральных удобрений при их бестарном хранении и транспортировке в условиях изменения параметров окружающего воздуха в лабораторных условиях проведены сравнительные испытания образцов диаммонийфосфата при искусственном и естественном увлажнении. Проводили исследование динамики перераспределения влаги в массе удобрений путем непрерывных измерений температуры и относительной влажности воздуха в слое удобрений. Для этих целей использовали логгеры с интегрированным внешним зондом, которые также ведут запись измеряемых параметров на собственный носитель. Результаты проведения испытаний показали, что скорость естественного увлажнения образца в 6 раз ниже искусственного. После проведения эксперимента были исследованы физико-механические показатели образца, подвергнутого испытаниям. Визуально отмечено обесцвечивание гранул, а также снижение статической прочности гранул минеральных удобрений в верхнем слое. Также было подтверждено то, что по изменениям активности воды над продуктом в слое удобрений можно судить об условиях бестарного хранения и перевозки минеральных удобрений.

В статье приведены имеющиеся в литературных источниках изотермы сорбции влаги для гранулированного моноаммонийфосфата и порошка диаммонийфосфата. С помощью гигрометра с функцией анализа активности воды получена изотерма сорбции для фосфатов аммония, позволяющая интерпретировать зависимость влагосодержания образца от параметров окружающего воздуха и прогнозировать влияние последних на физико-механические свойства минеральных удобрений. Путем сопоставления имеющихся изотерм сорбции влаги и зависимости влагосодержания в насыщенном слое гранулированного удобрения показана возможность оценки соблюдения требований производителя бестарных удобрений к условиям их хранения и транспортировки.

Ключевые слова: изотерма сорбции, температура, относительная влажность, равновесное влагосодержание

Наряду с содержанием основных питательных компонентов важными регламентируемыми показателями качества гранулированных минеральных удобрений являются их физико-механические свойства: гигроскопичность, слеживаемость и прочность [1-6].

Резкие перепады температуры и влажности окружающего воздуха, осадки при погрузочно-разгрузочных работах, попадание заборной воды при транспортировке бестарных удобрений во-

дним транспортом приводят к потере их товарных свойств и, как следствие, арбитражным спорам между поставщиком и потребителем. Увеличение объемов экспорта удобрений в бестарном виде в страны Юго-Восточной Азии [7, 8] с экваториальным и субэкваториальным климатом привело к необходимости контроля соблюдения условий хранения и транспортировки, регламентируемых производителем.

Целью настоящих исследований являлось определение влаги гранулированных минеральных удобрений сорбционным методом для кон-

троля соблюдения условий их хранения и перевозки железнодорожным и морским транспортом.

В условиях бестарного хранения и транспортировки удобрений, их гигроскопическая точка близка к средней влажности окружающего воздуха. При повышении относительной влажности воздуха происходит поверхностная адсорбция влаги гранулами с образованием на них насыщенного раствора, а при понижении влажности протекает процесс десорбции с образованием продукта кристаллизации. Таким образом, многократный переход влажности через точку гигроскопичности удобрения сопровождается циклическими процессами увлажнения-подсыхания поверхности гранул, что приводит к перекристаллизации солей [9-15] и увеличению слеживаемости гранулированных продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись образцы удобрений, производимых АО «ФосАгро-Череповец»: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – моноаммонийфосфат [16] и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – диаммонийфосфат [17]. Для непрерывных измерений температуры и относительной влажности воздуха в слое удобрений использовали логгер с интегрированным внешним зондом 175Н1 «Testo» (Германия). Морфологию и структуру гранул удобрений исследовали методом сканирующей электронной микроскопии ТМ 3030 «Hitachi» (Япония). Определение давления паров воды над продуктом осуществляли с помощью гигрометра «Rotronic HW4» (Швейцария) с функцией анализа активности воды. Влагосодержание гранулированных удобрений определяли гравиметрическим методом (ГОСТ 20851.4-75), а их статическую прочность – тензиметрическим методом (ГОСТ 21560.2-82).

Обзор литературных данных [18-20] показал наличие изотерм сорбции влаги лишь для двух видов фосфатов аммония: кристаллического диаммонийфосфата (рис. 1 зависимость 1) [19] и гранулированного моноаммонийфосфата (рис. 1 зависимость 2) [18]. Эти зависимости получены в неравновесных условиях охлаждения продукта, поэтому применять их для исследуемых в работе образцов не представлялось возможным.

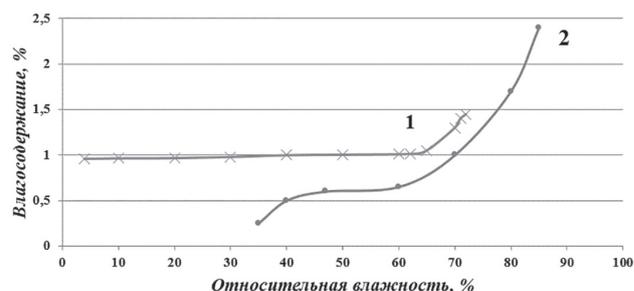


Рис.1. Изотерма сорбции фосфатов аммония: 1 – диаммонийфосфата кристаллического ($t=25\text{ }^\circ\text{C}$); 2 – моноаммонийфосфата гранулированного ($t=40\text{ }^\circ\text{C}$)

С целью получения изотерм сорбции на примере промышленного гранулированного диаммонийфосфата поставлены три эксперимента, два из которых проведены в лабораторных условиях, а третий – на открытой площадке.

В лабораторных условиях посредством увлажнения исходного диаммонийфосфата массой 5 ± 0.02 г при $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ получали серию образцов с влагосодержанием в диапазоне от 0.58 до 1.58%, над которыми определяли давление паров. Таким образом, с помощью анализатора влажности была получена изотерма адсорбции, которая некорректно описывает зависимость давления паров воды от влажности образцов (рис.2). Это может быть связано с неравно-

Таблица 1

Характеристики промышленных образцов фосфатов аммония

Наименование показателя	Моноаммонийфосфат (ТУ 2186-642-00209438-2014)	Диаммонийфосфат (ТУ 2186-556-00209438-2014)
Внешний вид	Гранулированный продукт	
Массовая доля общего азота, %	12±1	18±1
Массовая доля общих фосфатов в пересчете на P_2O_5 , %	52±1	47±1
Массовая доля водорастворимых фосфатов в пересчете на P_2O_5 , %	48	-
Массовая доля воды, %	1.5	1.8
Гранулометрический состав		
Массовая доля гранул, размером:		
Менее 1 мм, %, не более	3	3
Менее 2 мм, %, не более	-	-
От 1 до 6 мм, %, не менее	97	97
От 2 до 5 мм, %, не менее	-	-
Менее 6 мм, %	100	100
Статическая прочность гранул, МПа, не менее	3.0	3.0
Рассыпчатость, %	100	100

Таблица 2
Усредненный фазовый состав диаммонийфосфата производства АО «ФосАгро-Череповец» [19]

Соединение	Содержание, % _{масс}	
	Образец №1	Образец №2
(NH ₄) ₂ HPO ₄	75	74
NH ₄ H ₂ PO ₄	8.3	8.3
(NH ₄) ₂ SO ₄	7.5	8.5
CaSO ₄ ×0,5H ₂ O	1.0	–
AlPO ₄ ×H ₂ O	1.2**	–
FePO ₄ ×H ₂ O	1.4**	–
(NH ₄) ₂ SiF ₆	–	–
Na ₂ SiF ₆	0.3*	0.3*
K ₂ SiF ₆	0.25*	0.25*
CaHPO ₄	3.0**	3.0**
SiO ₂ кварц	0.5*	–
SiO ₂ гель	0.2**	1.0**
NH ₄ AlHPO ₄ F ₂	0.3*	1.6
NH ₄ FeHPO ₄ F ₂	0.3*	1.8
NH ₄ F	0.2*	0.6*
H ₂ O	1.15**	0.6*

Таблица 3
Фазовый состав моноаммонийфосфата производства АО «ФосАгро-Череповец» [19]

Соединение	Содержание, % _{масс}	Соединение	Содержание, % _{масс}
NH ₄ H ₂ PO ₄	78.0	SO ₃	13.3
(NH ₄) ₂ SO ₄	8.5	CaO	52.1
(NH ₄) ₂ HPO ₄	4.0	Fe ₂ O ₃	5.53
CaSO ₄ ×0,5H ₂ O	1.0	Al ₂ O ₃	1.23
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ аморф.	2.5	F	0.37
(NH ₄) ₂ SiF ₆	0.6	SiO ₂	0.69
Na ₂ SiF ₆	0.6	Na ₂ O	0.82 (1.00)
K ₂ SiF ₆	0.20	K ₂ O	0.38
FePO ₄ ×2H ₂ O	1.25	MgO	0.30
AlPO ₄ ×2H ₂ O	1.4	TiO ₂	0.11
L _n PO ₄ ×H ₂ O	0.6	MnO ₂	0.09
H ₂ O	1.3		

мерным распределением влаги между периферийной зоной и центром гранул при увлажнении пробы, а также существенной погрешностью применяемого метода определения влажности (±0.2%).

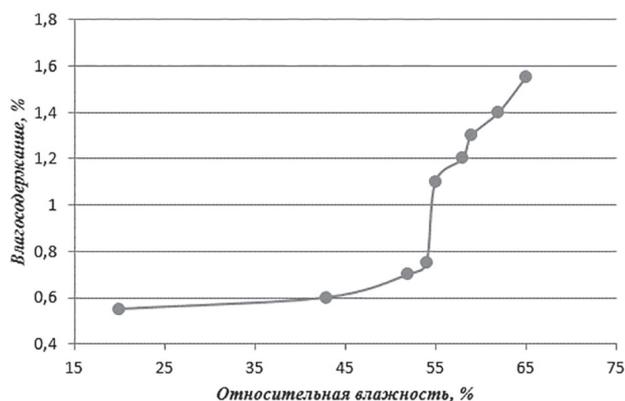


Рис. 2. Изотерма сорбции, полученная с помощью прибора Rotronic HW4.

С целью получения более достоверных данных в лабораторных условиях использовали логгер, с помощью которого в изотермических условиях исследовали динамику изменения относительной влажности в насыпном объеме удобрений при имитации попадания заборной воды. В открытый контейнер с удобрением объемом 20 л при температуре 20 °С погружали датчик прибора на определенную глубину и порциями по 100 мл добавляли воду. За время проведения эксперимента в течение 240 часов относительная влажность в пространстве между гранулами увеличилась на 6% (с 52% до 58%).

Затем на открытой площадке под навесом в течении 45 суток исследовали динамику изменения температуры и влажности в насыпном слое удобрений с помощью логгеров, помещенных на разную глубину. При изменении температуры воздуха от -5 до 20 °С и влажности от 20 до 100% получены результаты, представлены на рис. 3 и 4.

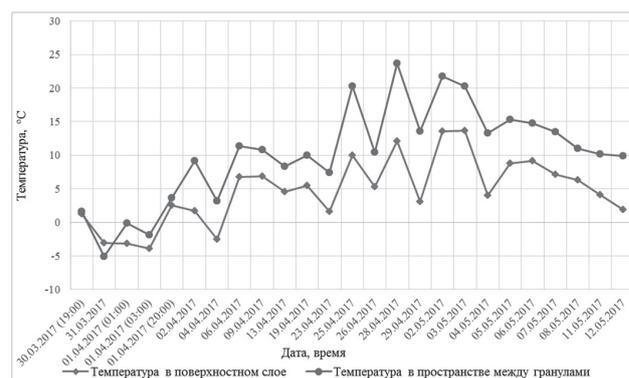


Рис. 3. Динамика изменения температуры в поверхностном слое и в пространстве между гранулами

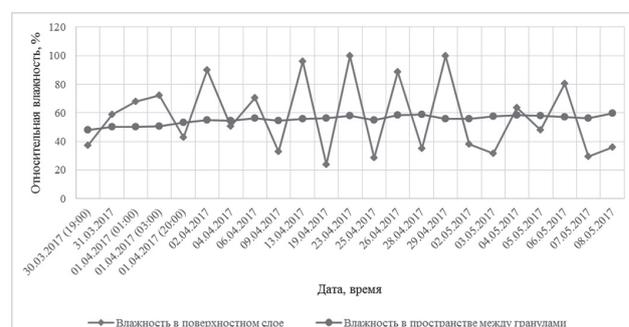


Рис. 4. Динамика изменения относительной влажности в поверхностном слое и в пространстве между гранулами

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации массива экспериментальных данных использовались литературные и полученные нами изотермы сорбции влаги в рабо-

чем диапазоне температур исследуемого фосфата аммония.

Анализ экспериментальных данных изотерм сорбции удобрений позволяет оценить в них равновесное значение влагосодержания и прогнозировать дальнейшее поведение образца (увлажнение или подсушивание) при контакте с воздухом определенной относительной влажности.

Следует отметить, что основные изменения относительной влажности воздуха были вызваны резкими суточными колебаниями температуры. Как видно из графика, за время эксперимента поверхностный слой удобрения проходил циклическое увлажнение-подсушивание с преобладанием процесса увлажнения.

Исследование физико-химических и структурных характеристик гранул показало, что, несмотря на значительные изменения относительной влажности атмосферного воздуха с 20 до 99.9 %, равновесная относительная влажность воздуха над образцом увеличилась на 4.2% (с 50.2 до 54.4 %).

Сравнивая результаты искусственного и естественного увлажнения образцов можно сказать, что для последнего скорость увлажнения образцов в 6 раз ниже.

Отмечено обесцвечивание верхнего слоя удобрений и формирование из гранул поверхностной рыхлой корки толщиной 25-30 мм, легко разрушаемой при механическом воздействии. Статическая прочность гранул снизилась в 2 раза (с 4.9 до 2.4 МПа).

Экспериментально определена глубина «активного» проникновения влаги в слой образца (80 мм) при его циклическом увлажнении-подсушивании атмосферным воздухом. При изучении структуры и элементного состава гранул по сравнению микрофотографий исходного образца и, отобранных из верхнего слоя, следов конверсии фаз или их растворения не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Впервые с помощью анализатора влажности получена изотерма сорбции гранулированного диаммонийфосфата.

- Исследована динамика перераспределения влаги в массе удобрений путем непрерывного контроля влажности и температуры воздуха в слое гранул удобрений при их бестарном хранении и перевозке.

- Путем сопоставления изотермы сорбции и зависимости влагосодержания в насыпном слое гранулированного удобрения показана возмож-

ность оценки соблюдения требований производителя бестарных удобрений к условиям их хранения и транспортировки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Овчинникова К.Н. Патент РФ № 2471756, 2013.
2. Грошева Л.П., Сенниковский С.Н., Самсонов Ю.К., Ефимов И.Н. Патент РФ № 2121991, 1998.
3. Шеркузиев Д.И. // Наука и современность. 2015. № 4(6). С. 92-97. DOI: 10.17117/ns.2015.04.092
4. Гавриленко С.А., Шилько С.В. // Механика машин, механизмов и материалов. 2014. № 2(27). С. 56-59.
5. Федотов П.С. Дисс. канд. хим. наук Москва, 2016, 86 с.
6. Сырченков А.Я., Тихонович З.А., Гришаев И.Г., Коршук А.А. // «Исследование физико-механических свойств диаммонийфосфата удобрительного», труды НИУИФ 1919-2004, Москва, 2004. с. 389-394.
7. Левин Б.В. // «Состояние производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России, труды НИУИФ: сборник научных трудов», Москва, 2009, с. 36-47.
8. Волкова А.В. Рынок минеральных удобрений. Режим доступа: <https://center.hse.ru/data/2015/12/22/1132768850/IV%20%D0%BA%D0%B2%202015.pdf> (дата обращения 02.07.2018).
9. Gorbovskiy K., Kazakov A., Norov A., Mikhaylichenko A. // Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers dependind on the degree of phosphoric acid ammoniation. International Journal of Industrial Chemistry. 2017. Vol. 8, pp.315-327.
10. Walker G.M., Magee T.R.A., Holland C.R., Ahmad M.N., Fox J.N., Maffalt N.A., Kells A.G. // Caking Processes in Granular NPK Fertilizer. Industrial and Engineering Chemistry Research. 1998. Vol. 37, Is.2, pp.435-438.
11. Терещенко А.Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ: монография. Томск, изд-во Томского политехнического университета, 2011, 77 с.
12. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. Москва, Химия, 1987, 256 с.
13. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов, Москва, изд-во АН СССР, 1947, 239 с.

14. Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. Справочное пособие. Таллин, AS Reusner, 2003, 530 с.

15. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология комплексных и фосфорных удобрений, Москва, Химия, 1987, 294 с.

16. ТУ 2186-642-00209438-2014 Аммофос. Технические условия

Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В.Самойлова

*Соколов В. В., к.т.н., начальник отдела качества и стандартизации
e-mail: bbc1953@mail.ru*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

*Почиталкина И. А., к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
e-mail: pochitalkina@list.ru*

*Николаева Н. В., аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
e-mail: nvnikolaeva2@phosagro.ru*

17. ТУ 2186-556-00209438-2014 Диаммоний-фосфат удобрительный. Технические условия.

18. Терещенков В.В. Дисс. канд. техн. наук. Москва, 1983, 176 с.

19. Норов А.М. Дисс. канд. техн. наук. Москва, 2014, 130 с.

20. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. – 6-е изд., перераб., Ленинград, Химия, 1989, 57 с.

*The Research Institute for fertilizers and insectofungicides named after professor Y. Samoilov Sokolov V. V., PhD (engineering sciences), Head of Quality and Standardization Department
e-mail: bbc1953@mail.ru*

Russian Chemical and Technological University named after Mendeleev,

*Pochitalkina I. A., PhD (engineering sciences), Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes
e-mail: pochitalkina@list.ru*

*Nikolaeva N. V., Post-graduate student, Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes
e-mail: nvnikolaeva2@phosagro.ru*

THE EFFECT OF STORAGE AND TRANSPORTATION CONDITIONS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF GRANULATED MINERAL FERTILIZERS

V. V. Sokolov¹, I. A. Pochitalkina², N. V. Nikolaeva²

¹*The Research Institute for fertilizers and insectofungicides named after professor Y.Samoilov*

²*Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev*

Abstract. In connection with an increasing demand for bulk mineral fertilizers from foreign partners, it is necessary to develop a method for monitoring the compliance with the transportation conditions. Under the influence of extreme conditions of transportation, fertilizer quality may degrade, which is expressed in increased hygroscopicity, caking of the granules, as well as decrease in granule strength.

To study the behavior of mineral fertilizers during bulk storage and transportation under conditions of changing ambient air parameters, the comparative tests of granulated ammonium phosphate samples of artificial and natural moistening were carried out in lab conditions. There was conducted a study of moisture redistribution dynamics in fertilizer mass by continuous measurements of temperature and relative humidity in a fertilizer layer. For these purposes, loggers with an integrated external probe were used, which also record measured parameters on its built-in media. The test results showed that the rate of natural moistening of the sample is 6 times lower than artificial moistening. After the experiment, the physical and mechanical

parameters of the tested sample were investigated. Discoloration of the granules was evidenced, as well as a decrease in granule static strength in the upper layer. It was also confirmed that, due to changes in water activity above the product in a fertilizer layer, we can judge on the conditions of bulk storage and transportation of mineral fertilizers.

The article presents moisture sorption isotherms available in the literature for granulated monoammonium phosphate and diammonium phosphate powder. Using a hygrometer with the function of water activity analysis, a sorption isotherm was obtained for ammonium phosphates, which makes it possible to interpret the dependence of moisture content of a sample on ambient air parameters and to predict its effect on the physical & mechanical properties of mineral fertilizers.

By comparing the available isotherms of moisture sorption and the dependence of moisture content in the bulk layer of granular fertilizer, the compliance with the requirements of the manufacturer of bulk fertilizers to storage and transportation conditions is possible to be estimated.

Keywords: sorption isotherm, temperature, relative humidity, equilibrium moisture content

REFERENCES

1. Chernenko Y.D., Norov A.M., Ovchinnikov K.N., Patent of the Russian Federation, No 2471756, 2013.
2. Grosheva L.P., Sennikovskiy S.N., Samsonov Y.K., Yefimov I.N. Patent of the Russian Federation, No 2121991, 1998.
3. Sherkuziyev D.I., Science and present (Science and Modernity), 2015, No 4(6), pp. 92-97. DOI: 10.17117/ns.2015.04.092
4. Gavrilenko S.A., Shilko S.V., Mechanics of machines, mechanisms and materials (Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials), 2014, No 2(27), pp. 56-59.
5. Fedotov P.S. Diss. Cand.Chem.Sci. Moscow, 2016, pp.86.
6. Syrchenkov A.A., Tikhonovich Z.A., Grishayev I.G., Korshuk A.A., Research of physicomachanical properties of diammonium phosphate fertilizing, works NIUIF 1919-2004, Moscow, 2004, pp. 389-394.
7. Levin B.V. A condition of production of complex fertilizers in the world and feature of their production in Russia, works NIUIF, collection of scientific works, Moscow, 2009, pp. 36-47.
8. Volkova A.V. Market of mineral fertilizers. Access mode: apartment 2015.pdf <https://dcenter.hse.ru/data/2015/12/22/1132768850/IV> (date of the address 02.07.2018).
9. Gorbovskiy K., Kazakov A., Norov A., Mikhaylichenko A. Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers dependind on the degree of phosphoric acid ammoniation, International Jornal of Industrial Chemistry, 2017, Vol. 8, pp.315-327.
10. Walker G.M., Magee T.R.A., Holland C.R., Ahmad M.N., Fox J.N., Maffalt N.A., Kells A.G. Caking Processes in Granular NPK Fertilizer, Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, Vol. 37, Is.2, pp.435-438.
11. Tereshchenko A.G. Hygroscopicity and slezhivayemost of solvends: monograph, Tomsk, publishing house of the Tomsk Polytechnic University, 2011, pp.77.
12. Kuvshinnikov I.M. Mineral fertilizers and salts: properties and ways of their improvement, Moscow, Chemistry, 1987, pp. 256.
13. Pestov N.E. Physical and chemical properties of granular and powdery chemicals, Moscow, Academy of Sciences of the USSR publishing house, 1947, pp. 239.
14. Skorobogatov V. A. Mineral fertilizers. An overload on port terminals, Handbook, Thalline, AS Reusner, 2003, pp.530.
15. Evenchik S.D., Brodskiy A.A. Tekhnologiya of complex and phosphoric fertilizers, Moscow, Chemistry, 1987, pp. 294.
16. TU 2186-642-00209438-2014 Ammophos, Technical specifications
17. Fertilizing TU 2186-556-00209438-2014 Diammonium phosphate, Technical specifications.
18. Tereshchenkov V.V. Diss. edging. техн, sciences. Moscow, 1983, pp.176.
19. A.M. Diss's habit. edging. техн, sciences. Moscow, 2014, pp.130.
20. Pozin M.E. Technology of mineral fertilizers: The textbook for higher education institutions. – the 6th prod., reslave., Leningrad, Chemistry, 1989, pp.57.