

DOI: 10.15593/2224-9400/2020.2.13

УДК 661.525

И.А. Почиталкина¹, Н.В. Николаева¹, В.В. Соколов²¹Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия²Научно-исследовательский институт по удобрениям
и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова,
Череповец, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВЛАГИ ГРАНУЛИРОВАННЫМ НИТРАТОМ АММОНИЯ

Сохранение товарных свойств гранулированных минеральных удобрений на стадиях хранения и транспортирования является актуальной задачей для производителей. Изучение влияния параметров окружающей среды (температуры, относительной и абсолютной влажности атмосферного воздуха) на физико-химические характеристики минеральных удобрений представляет большой практический интерес, поскольку существенным образом отражаются на качественных показателях готовой продукции.

Одним из таких показателей является гигроскопичность (способность удобрения к влагопоглощению), обуславливающая и другие свойства готовой продукции (слеживаемость, прочность, сыпучесть гранул). Нарушение условий хранения и транспортировки удобрений приводит к отклонению от нормативных требований, предъявляемых к качеству продукта по ряду показателей: фракционного состава, влагосодержания, сыпучести, что затрудняет использование рассеивающих устройств сельскохозяйственных машин и снижает эффективность процесса внесения удобрений.

На примере промышленного образца нитрата аммония установлены оптимальные значения разницы температур окружающего воздуха и гигроскопичного продукта, которые необходимо поддерживать с целью предотвращения ухудшения его свойств при бестарном хранении, перевалке и транспортировке. На основе экспериментальных данных построены графические зависимости абсолютной влажности окружающего воздуха от температуры исследуемого образца с различным влагосодержанием, анализ которых позволяет определить предельные значения перепада температур на границе «вещество – влажный воздух». Для получения экспериментальных данных использовалось современное оборудование Rotronic HW4 высокой точности измерений равновесного значения относительной влажности воздуха над продуктом.

Аналогичный подход целесообразен в отношении ряда других гигроскопичных продуктов, для которых наличие подобных графических зависимостей абсолютной влажности окружающего воздуха от их температуры, полученных экспериментальным путем, открывает возможность прогнозировать их увлажнение или подсушивание при контакте с окружающим воздухом определенной относительной влажности в различных климатических поясах.

Ключевые слова: нитрат аммония, гигроскопичность продукта, параметры воздуха.

I.A. Pochitalkina¹, N.V. Nikolaeva¹, V.V. Sokolov²

¹Russian Chemical Technical University named after Mendeleev,
Moscow, Russian Federation

²The Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides
Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovez, Russian Federation

RESEARCH OF MOISTURE SORPTION BY GRANULAR AMMONIUM NITRATE

Preservation of marketable properties of granular mineral fertilizers at the stages of storage and transportation is an urgent task for manufacturers. The study of the influence of environmental parameters (temperature, relative and absolute humidity of the atmospheric air) on the physicochemical characteristics of mineral fertilizers is of great practical interest, since they significantly affect the quality indicators of the finished product.

One of such indicators is hygroscopicity (the ability of the fertilizer to absorb moisture), which also determines other properties of the finished product (caking, strength, granular flowability). Violation of the conditions for storage and transportation of fertilizers leads to a deviation from the regulatory requirements for product quality in a number of indicators: fractional composition, moisture content, flowability, which complicates the use of dispersing devices of agricultural machines and reduces the efficiency of the fertilizer application process.

On the example of an industrial sample of ammonium nitrate, the optimal values of the temperature difference between the ambient air and the hygroscopic product are established, which must be maintained in order to prevent deterioration of its properties during bulk storage, transshipment and transportation. Based on the experimental data, graphical dependences of the absolute humidity of the ambient air on the temperature of the product for ammonium nitrate samples with different moisture contents were constructed, the analysis of which allows us to determine the limiting values of the temperature difference at the border "substance – moist air". To obtain experimental data, modern Rotronic HW4 equipment was used with high accuracy for measuring the equilibrium value of relative air humidity over the product.

A similar approach is appropriate for a number of other hygroscopic products for which the presence of similar graphical dependences of the absolute humidity of the ambient air on their temperature, obtained experimentally, makes it possible to predict their moistening or drying upon contact with the surrounding air of a certain relative humidity in different climatic zones.

Keywords: *ammonium nitrate, hygroscopicity of the product, air parameters.*

К числу наиболее важных потребительских характеристик минеральных удобрений относятся содержание питательных веществ, размер гранул и их статическая прочность, сыпучесть, гигроскопичность и слеживаемость продукта.

Все эти показатели не только тесно связаны между собой, но и находятся в зависимости от внешних факторов: температуры, значений абсолютной и относительной влажности воздуха, при которых осуществляется хранение, транспортировка и перевалка удобрений [1–5].

Контроль качества продукта, заявленного производителем, и соблюдение предписанных им условий хранения при транспортировке к потребителю являются необходимой мерой защиты производителя от необъективных претензий заказчика.

Российская Федерация является одним из крупнейших в мире экспортеров минеральных удобрений, география поставок которых распространяется на разные континенты. Благодаря сочетанию цены и качества аммиачной селитры она является наиболее эффективным и востребованным азотным удобрением. Высокая концентрация питательных веществ, отсутствие балласта в ее составе, сбалансированное содержание аммонийной и нитратной форм азота, отличающихся подвижностью ионов, обеспечили возможность варьирования способами, дозами и сроками внесения удобрения в зависимости от почвенно-климатических условий и особенностей сельскохозяйственных культур [6]. Однако, несмотря на вышеперечисленные положительные свойства аммиачной селитры (нитрата аммония), она не лишена недостатков. Высокая гигроскопичность удобрения и нарушение условий ее хранения способны привести к нежелательным изменениям физико-химических и механических свойств. При контакте гранул с окружающим воздухом, относительная влажность которого выше точки гигроскопичности, влага адсорбируется пористой поверхностью гранул с образованием на них пленки насыщенного раствора, из которого далее при уменьшении относительной влажности происходит кристаллизация, что приводит к слеживанию продукта. В результате суточных перепадов температуры и влажности воздуха происходит многократное увлажнение и подсушивание кристаллов нитрата аммония, продукт самопроизвольно уплотняется до крупных кусков или монолита [7]. Введение неорганических материалов-модификаторов сульфатных, кальциевых, магниевых, фосфатных и других добавок в ее состав является эффективным способом снижения гигроскопической точки удобрения. Так, добавка нитрата магния в количестве 1–2,0 мас.% снижает гигроскопическую точку аммиачной селитры с 62,7 до 57,3 % при 25 °С [8], а добавки природных алюмосиликатов морденита и бентонита в количестве 1–1,5 мас.% снижают гигроскопическую точку аммиачной селитры до 56,3 % [9–11].

Полиморфные превращения также являются специфическим свойством и недостатком нитрата аммония. Эта особенность отражает его способность изменять кристаллическую структуру в зависимости от температуры окружающей его среды. Известно, что нитрат аммония может существовать в пяти кристаллических (полиморфных) модификациях. Переход одной формы кристаллов в другую сопровождается изменением их объема и плотности. В табл. 1 [12] приведены кристаллические модификации нитрата аммония и условия их превращений.

Таблица 1

Полиморфные модификации аммиачной селитры

Модификации	Температуры существования модификации	Плотность, кг/м ³	Теплота превращения, Дж/г
I. Кубическая	169,6–125,8	–	Расплав ⇌ I 167,8
II. Тетрагональная	125,8–84,1	1690	I ⇌ II 55,3
III. Ромбическая или моноклинная	84,1–32,3	1660	II ⇌ III 16,7
IV. Ромбическая бипирамидальная	от +32,3 до –17	1725	III ⇌ IV 21,4
V. Тетрагональная	Ниже –17	1725	IV ⇌ V 5,9

Целью работы являлось определение допустимого перепада температур на границе «вещество – воздух» в зависимости от его влагосодержания.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были выбраны образцы нитрата аммония двух видов: 1) кристаллический, «х.ч.» [13]; 2) технический продукт производства АО «Апатит» для сельского хозяйства [14]. Производство последнего заключается в нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком с получением раствора нитрата аммония, его упаривания до состояния плава и гранулирования путем приллирования. Для создания среды с определенной относительной влажностью применяли сульфат аммония квалификации «х.ч.» [15]. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах A&D GR-120 (Япония) с погрешностью ±0,1 мг. Для термостатирования измерительной камеры использовали термостат Lauda (Германия). Давление паров воды над анализируемыми образцами определяли с помощью гигрометра Rotronic HW 4 (Швейцария). Контейнер с навеской помещали в измерительную камеру с определенной температурой, после чего на измерительную камеру

устанавливали зонд активности воды, тем самым герметизируя ее внутренний объем, в котором расположен контейнер с анализируемым образцом. Зонд активности воды осуществлял замер температуры и давления паров в воздухе рабочей зоны, преобразуя эти параметры в электрический сигнал, значения которого отображались на дисплее гигрометра. Анализ проводили до достижения постоянного значения активности воды. Как правило, время анализа составляло от 15 до 60 мин, в зависимости от характеристик образца.

Экспериментальная часть. Образцы с заданным влагосодержанием (мас.%) получали эксикаторным методом [16] при температуре 25 °С, используя раствор сульфата аммония для создания необходимого значения относительной влажности во внутреннем объеме эксикатора. Увлажненные образцы в чашках Петри помещали в рабочий объем гидростата и взвешивали на аналитических весах до достижения необходимой массовой доли воды. Определение давления паров воды над образцами осуществляли с помощью гигрометра Rotronic HW 4 (Швейцария) с функцией анализа активности воды. Влагосодержание гранулированных удобрений определяли гравиметрическим методом [17].

На рис. 1 показаны значения гигроскопических точек для химически чистого (кривая 1) и технического (кривая 2) нитрата аммония, а также их зависимость от температуры. По графику видно, что полученные зависимости практически совпадают, поэтому дальнейшее исследование проводили на техническом образце 2, представляющем практический интерес для производства минеральных удобрений.

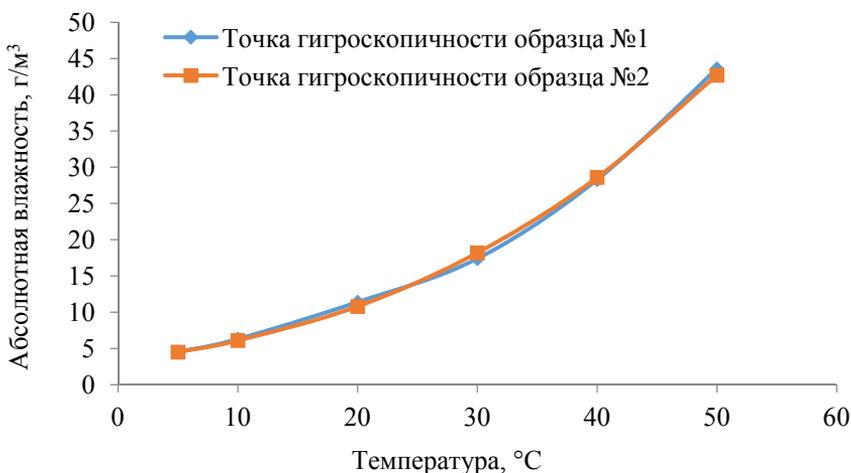


Рис. 1. Значения гигроскопических точек образцов кристаллического (1) и гранулированного (2) нитрата аммония в температурном диапазоне 5–50 °С

Используя полученные данные, а также данные по точке росы и гигроскопической точке были построены графические зависимости абсолютной влажности окружающего воздуха от температуры продукта для образцов нитрата аммония с различным влажосодержанием, с помощью которых определяли допустимые значения перепада температур готового продукта и окружающего воздуха при отгрузке, хранении и транспортировке минеральных удобрений. Анализ полученных зависимостей позволяет получить наиболее объективную информацию о влиянии температуры на давление паров воды над продуктом с различной влажностью.

Обсуждение результатов. На основе литературных и полученных нами экспериментальных данных предложен графический способ оценки влияния температуры и влажности воздуха на гигроскопические свойства промышленного образца нитрата аммония. Равновесное состояние системы «воздух – нитрат аммония» описывается точками А, В, С, D (рис. 2). Отрезок АВ отображает повышение температуры образца от 5 до 40 °С. Точка С на графике соответствует гигроскопической точке нитрата аммония, а точка D – его состоянию, при котором происходит конденсация паров на поверхности гранул.

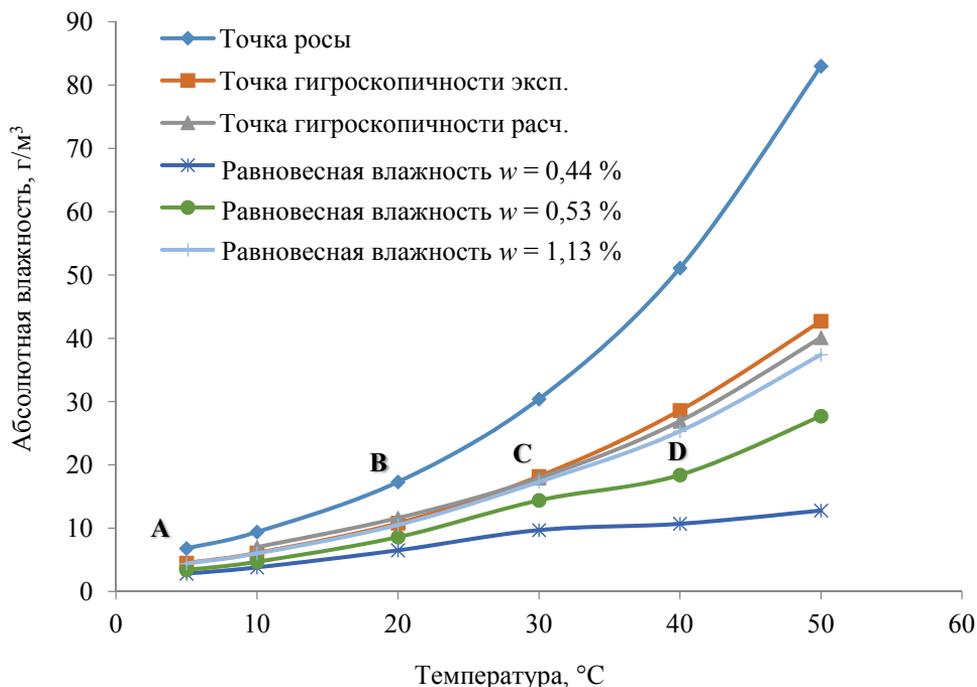


Рис. 2. Зависимости абсолютной влажности окружающего воздуха от температуры продукта

Так, например, в реальных условиях транспортировки сохранение товарных свойств образца нитрата аммония с влагосодержанием 0,44 % мас. перепад температур не должен превышать 30 °С, для образца с влагосодержанием 0,53 % мас. – 20 °С, а для образца с влагосодержанием 1,13 % мас. – 12 °С. Аналогичный подход можно проецировать на другие гранулированные удобрения, в том числе обработанные кондиционирующими гидрофобными добавками, для прогнозирования их склонности к влагопоглощению в условиях хранения и транспортировки.

Закключение. Показана возможность использования графического способа анализа для обоснования приемлемых значений температуры и влажности воздуха для сохранения заявленного качества гигроскопичных минеральных удобрений при их хранении и транспортировке.

Список литературы

1. Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. – Таллин: AS Reusner, 2009. – 577 с.
2. Соколов В.В., Почиталкина И.А., Николаева Н.В. Влияние условий хранения и транспортировки гранулированных минеральных удобрений на их физико-механические свойства // Вестник ВГУ. Химия, биология, фармация. – 2019. – № 2. – С. 19–23.
3. Николаева Н.В., Почиталкина И.А., Соколов В.В. Сорбционный метод изучения товарных свойств гранулированных минеральных удобрений // Новые материалы и перспективные технологии: сб. материалов четвертого междисциплинарного форума. – М.: Буки Веди, 2018. – Т. III. – С. 482–484.
4. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
5. Терещенко А.Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. – 79 с.
6. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А.К. Чернышев, Б.В. Левин, А.В. Туголуков, А.А. Огарков, В.А. Ильин. – М.: Химия, 2009. – 544 с.
7. Хамский Е.В. Кристаллические вещества и продукты. Методы оценки совершенствования свойств. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
8. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: учеб. для вузов. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 336 с.
9. Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Усмонов К.П. Кремнийсодержащие природные модификаторы аммиачной селитры // Химическая технология. – 2012. – № 11. – С. 455–460.

10. Влияние неорганических добавок на свойства аммиачной селитры / И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский, Д.Ф. Кондаков, К.П. Усмонов // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 3. – С. 4–7.
11. Модифицирование аммиачной селитры / И.А. Почиталкина, К.П. Усмонов, С.С. Эмирсалиев, Ю.Э. Раимов // Высокие технологии, и фундаментальные исследования: сб. науч. тр. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – Т. 4. – С. 246–247.
12. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1977. – 376 с.
13. ГОСТ 22867–77. Аммоний азотнокислый. Технические условия (с изм. № 1, 2). – М., 1977.
14. ГОСТ 2–2013. Селитра аммиачная. Технические условия (с изм. № 1, с поправкой). – М., 2013.
15. ГОСТ 9097–82. Сульфат аммония. Технические условия (с изм. № 1-5). – М., 1982.
16. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 239 с.
17. ГОСТ 20851.4–75. Удобрения минеральные. Методы определения воды (с изм. № 1, 2, 3). – М., 1975.

References

1. Skorobogatov V.A. Mineral'nye udobrenija. Peregruzka na portovyh terminalah [Mineral fertilizers. Port Terminal Overload]. Tallin, AS Reusner, 2009, 577 p.
2. Sokolov V.V., Pochitalkina I.A., Nikolaeva N.V. Vlijanie uslovij hranenija i transportirovki granulirovannyh mineral'nyh udobrenij na ih fiziko-mehaničeskie svojstva [Influence of storage and transportation of granular mineral fertilizers on their physical and mechanical properties]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija, biologija, farmacija*, 2019, no. 2, pp. 19-23.
3. Nikolaeva N.V., Pochitalkina I.A., Sokolov V.V. Sorbcionnyj metod izuchenija tovarnyh svojstv granulirovannyh mineral'nyh udobrenij [Sorption method for studying the marketable properties of granular mineral fertilizers]. *Sbornik materialov. TOM III četvertogo mezhdisciplinarnogo nauchnogo foruma Novye materialy i perspektivnye tehnologii*, 2018, pp. 482-484.
4. Kuvshinnikov I.M. Mineral'nye udobrenija i soli: svojstva i sposoby ih uluchšenija [Mineral fertilizers and salts: properties and ways to improve them]. Moscow, Khimiya 1987, 256 p.
5. Tereshhenko A.G. Gigroskopichnost' i slezhivaemost' rastvorimyh veshhestv [Hygroscopicity and caking of soluble substances]. Tomsk, Tomskij politehnicheskij universitet, 2011, 79 p.

6. Chernyshev A.K., Levin B.V., Tugolukov A.V., Ogarkov A.A., Il'in V.A., Ammiachnaja selitra: svojstva, proizvodstvo, primenenie [Ammonium nitrate: properties, production, application]. Moscow, 2009, 544 p.

7. Hamskij E.V. Kristallicheskie veshhestva i produkty. Metody ocenki sovershenstvovaniya svojstv [Crystalline substances and products. Property Improvement Assessment Methods]. Moscow, Khimiya, 1986, 224 p.

8. Pozin M.E. Tehnologija mineral'nyh udobrenij: Ucheb. dlja vuzov, 5 izdanie pererabotannoe [The technology of mineral fertilizers. Textbook for universities]. Saint Petersburg, Khimiya, 1983, 336 p.

9. Pochitalkina I.A., Petropavlovskij I.A., Usmonov K.P. Kremnijsoderzhashhie prirodnye modifikatory ammiachnoj selitry [Silicon-containing natural ammonium nitrate modifiers]. *Khimicheskaja tehnologija*, 2012, no. 11, pp. 455-460.

10. Pochitalkina I.A., Petropavlovskij I.A., Kondakov D.F., Usmonov K.P. Vlijanie neorganicheskikh dobavok na svojstva ammiachnoj selitry [The effect of inorganic additives on the properties of ammonium nitrate]. *Khimicheskaja promyshlennost' segodnja*, 2012, no. 3, pp. 4-7.

11. Pochitalkina I.A., Usmonov K.P., Jemirsaliev S.S., Raimov Ju. Je. Modificirovanie ammiachnoj selitry [Modification of ammonium nitrate]. *Vysokie tehnologii, i fundamental'nye issledovaniya*, 2010, T.4. pp. 246-247.

12. Sokolovskij A.A., Unanjanc T.P. Kratkij spravochnik po mineral'nyim udobrenijam [Mineral Fertilizer Quick Reference]. Moscow, Khimiya 1977, 376 p.

13. GOST 22867-77 Ammonium nitrate. Technical specifications.

14. GOST 2-2013 Ammonium nitrate. Technical specifications.

15. GOST 9097-82 Ammonium sulfate. Technical specifications.

16. Pestov N.E. Fiziko-khimicheskie svojstva zernistyh i poroshkoobraznykh khimicheskikh produktov [Physico-chemical properties of granular and powdery chemical products]. Saint Petersburg, AN SSSR, 1947, 239 p.

17. GOST 20851.4-75 Mineral fertilizer. Methods for determining water.

Получено 30.04.2020

Сведения об авторах

Почиталкина Ирина Александровна (Москва, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, e-mail: pochitalkina@list.ru).

Николаева Наталья Владимировна (Москва, Россия) – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, e-mail: Natalya.nikolaeva1990@mail.ru).

Соколов Валерий Васильевич (Череповец, Россия) – кандидат технических наук, начальник отдела качества и стандартизации Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова (162622, г. Череповец, Северное шоссе, 75, e-mail: bbc1953@mail.ru).

About the authors

Irina A. Pochitalkina (Moscow, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes of the Russian Chemical Technical University named after Mendeleev (20, Geroev Panfilovtsev, Moscow, 125480, e-mail: pochitalkina@list.ru).

Natalia V. Nikolaeva (Moscow, Russian Federation) – Assistant of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes of the Russian Chemical Technical University named after Mendeleev (20, Geroev Panfilovtsev, Moscow, 125480, e-mail: Natalya.nikolaeva1990@mail.ru).

Valery V. Sokolov (Cherepovets, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Head of Quality and Standardization Department Research Institute for fertilizers and Insectofungicides named after professor Y. Samoilov (75, Severnoe shosse, Cherepovets, 162622, e-mail: bbc1953@mail.ru).