# Лекция *1.3* ***Свойства минеральных удобрений***

Для характеристики качества удобрений большое значение имеют как содержание в них питательных веществ, так и *технологические свойства* (задаются технологическим регламентом производства и могут регулироваться в процессе приготовления):

*влажность, гигроскопичность, слеживаемость, рассыпчатость, сыпучесть, угол естественного откоса*.

Условия хранения, транспортировки и внесения в почву удобрений зависят от их *физических свойств*:

*влагоемкости, гранулометрического состава, прочности гранул.*

***Влажность*** – содержание в удобрении (в %) массовой доли воды – не должна превышать значений, утвержденных ГОСТом и ТУ.

| Удобрения | аммиачная селитра и мочевина | сульфат аммония | водорастворимые фосфорные удобрения | калий-ные | нитро-аммо-фоска |
|---|---|---|---|---|---|
| Влажность, % | 0,2 – 0,3 | 0,6 | 3 – 5 | 1 – 4 | 0,8 |

***Гигроскопичность*** – поглощение воды из окружающей среды с определенной интенсивностью при данных параметрах – оценивается по 10-балльной шкале.

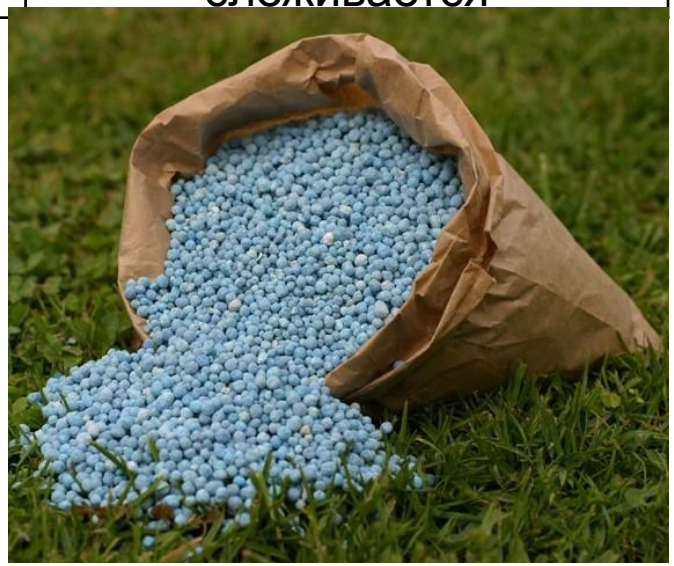
| Удобрение | Балл | Оценка гигроскопичности |
|---|---|---|
| кальциевая селитра | 9,5 | Сильная гигроскопичность |
| аммиачная селитра | 9,3 | |
| мочевина | 3,6 | Средняя и слабая гигроскопичность |
| двойной гранулированный суперфосфат | 4,7 | |
| хлористый калий | 3,2 - 4,4 | |

***Влагоемкость*** – показатель, от которого зависит механический рассев удобрений. Предельная влагоемкость соответствует максимальной влажности удобрений, при которой сохраняется возможность удовлетворительного их внесения туковыми

***Слеживаемость*** – образование фазовых контактов сцепления между зернами минеральных удобрений при определенных внешних условиях. Она определяется по сопротивлению и разрушению цилиндрика слежавшегося удобрения и оценивается по 7-балльной шкале.

| Удобрение | Балл | Оценка слеживаемости |
|---|---|---|
| карбамид (с гранулами 0,2 - 1 мм) | 7 | сильно-слеживающиеся |
| хлористый калий мелкокристаллический | 6 | |
| аммиачная селитра | 3 - 4 | средне и мало-слеживающиеся |
| сульфат аммония | 2 - 3 | |
| карбамид (с гранулами 1 - 3 мм) | 1 - 2 | |
| сульфат калия | - | практически не слеживается |

Уменьшению слеживаемости удобрений способствует выпуск их в виде крупных кристаллов и гранул, а также хранение и транспортировка в герметичной таре.



***Рассыпчатость*** – состояние минеральных удобрений, характеризуемое степенью их агломерации, выраженное относительным количеством комков в процентах. Оценивается по 12-балльной шкале: чем выше рассыпчатость, тем выше балл.

***Сыпучесть*** – способность свободно вытекать под воздействием гравитационных сил в условиях складского помещения. Равномерность распределения удобрений по поверхности почвы зависит от сыпучести удобрений и конструкции машин, вносящих удобрения.

***Гранулометрический состав*** – процентное содержание минеральных удобрений по размерам в весовом отношении. Гранулометрический состав определяется просеиванием удобрений через набор сит различного диаметра. От удельного веса крупных и мелких фракций зависит слеживаемость удобрений. Удобрения, выровненные по гранулометрическому составу, более равномерно распределяются по поверхности поля центробежными машинами.

Сохранность гранулометрического состава удобрений при хранении, транспортировке и внесении в почву определяется их сыпучестью и слеживаемостью.

***Прочность гранул*** – способность гранул минеральных удобрений сохранять размеры и форму под воздействием внешних сил. Прочность гранул проверяется испытаниями на раздавливание – статическую прочность гранул (кПа, кгс/см$^2$, кг/гранулу) и на динамическую прочность и истирание (в %), которые проводятся на специ

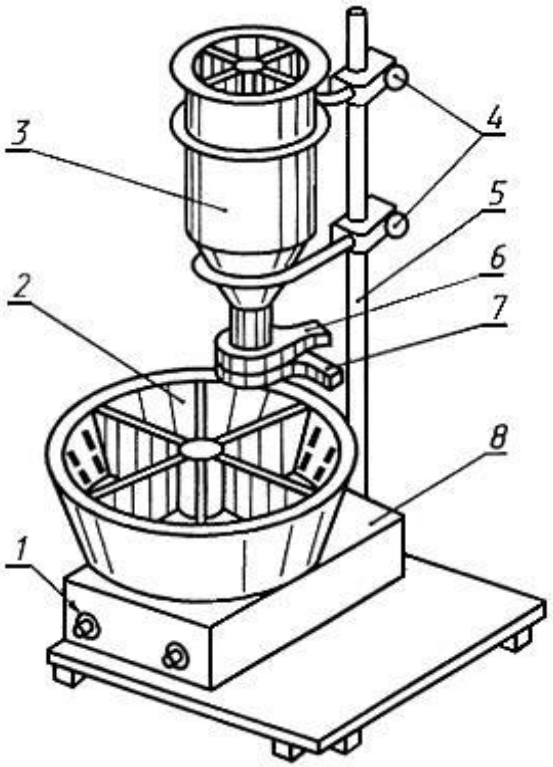
***Угол естественного откоса*** – угол образующей конуса свободно насыпанного удобрения с горизонтальной плоскостью, является показателем рассеиваемости удобрений, учитывается при строительстве складов, где удобрения хранятся насыпью, проектировании бункеров, транспортных средств.

Для испытаний свойств минеральных удобрений изготовитель продукта и его потребитель проводят *отбор точечной пробы*, согласно ГОСТ 21560.0-02, в зависимости от объема партии удобрения, вида упаковки (упакованный или насыпью), агрегатного состояния (твердое: кристаллическое, гранулированное или жидкое), условий хранения продукта. Отбор пробы с одной тонны по 0,5 кг выполняют с помощью различных методик и приспособлений (ручным или механическим: совковым, щелевидным пробоотборником).

Отобранные точечные пробы объединяют, перемешивают, сокращают с помощью делителя Джонса или вручную методом квартования до получения *средней пробы* массой 1,0 – 2,5 кг.

Среднюю пробу плотно упаковывают в чистую сухую банку с крышкой или двойной полиэтиленовый мешок, завязывают, маркируют (наименование предприятия-изготовителя, номер партии, сорт, марку, обозначение стандарта или ТУ, дату и ФИО лаборанта).

Среднюю пробу делят на *аналитические* по 100 – 250 г каждая.



Делитель Джонса

# Определение влажности продукта

Соли, получаемые кристаллизацией или осаждением из раствора, содержат некоторое количество свободной влаги. Эта влага заключена в порах вещества и обволакивает кристаллы тончайшим слоем так, что на вид они кажутся достаточно сухими.

При хранении на воздухе солей, подвергшихся сушке, в них также накапливается гигроскопическая влага. Помимо гигроскопической влаги продукт может содержать кристаллизационную воду. Часто бывает невозможно полностью удалить гигроскопическую влагу, не затрагивая кристаллизационную. В связи с этим способы определения влажности неорганических веществ являются условными и дают воспроизводимые результаты только при строгой стандартизации условий выделения воды, в первую очередь – температуры.

Наиболее распространенный метод определения влажности – метод высушивания продукта в сушильном шкафу до постоянной массы. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-4}$ г $H_2O$, точность метода 5 %.

Навеску удобрения 2 – 10 г берут с точностью до 0,001 г в широкий бюкс, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный с точностью до 0,001 г.

Открытый бюкс с навеской и его крышку помещают в сушильный шкаф и сушат до постоянной массы при температуре 100 – 105°С.

Первое взвешивание проводят через 2 часа после высушивания, последующие с интервалом 1 ч.

Для охлаждения закрытый бюкс помещают в эксикатор с прокаленным хлоридом кальция и выдерживают перед взвешиванием каждый раз одно и то же время, но не менее 30 мин.

Содержание воды (в %) вычисляют по формуле:

$$X_{H_2O} = (g_1 - g_2)/g \cdot 100$$

где $g_1$ и $g_2$ – масса бюкса с пробой до и после высушивания, г;

g – навеска пробы, г.

# Определение гигроскопичности продукта

Влага, содержащаяся в твёрдом веществе, растворимом в воде, образует насыщенный раствор, давление пара над которым всегда меньше, чем давление насыщенного пара над чистой водой. Если парциальное давление водяного пара в воздухе больше давления пара насыщенного раствора, то вещество поглощает влагу из воздуха; при малой влажности воздуха вещество подсыхает. Относительная влажность воздуха, при которой вещество не увлажняется и не подсыхает, называется *гигроскопической точкой вещества.*

Количественно гигроскопическая точка (*h*) определяется как равновесное давление паров воды над образцом вещества ($P_{p\text{-}p}$), отнесенное к давлению паров чистой воды ( $P_{H_2O}$ ) при той же температуре, и выражается в процентах относительной влажности воздуха (% отн. вл. в.):

$$h = \frac{P_{p-p}}{P_{H_2O}} \cdot 100\%$$

Зная гигроскопическую точку вещества, можно сделать заключение о степени его гигроскопичности в определённых условиях хранения.

Скорость поглощения влаги из воздуха гигроскопичным веществом выражается формулой:

$$Q = K \cdot (h_a - h)$$

где Q – масса влаги, поглощаемая единицей поверхности вещества в единицу времени, г/100 см$^2$ за 3 часа;

$h_a$ – относительная влажность воздуха;

h – гигроскопическая точка вещества;

K – коэффициент скорости поглощения влаги, зависящий от температуры, характера поверхности вещества, его растворимости, толщины слоя неподвижного воздуха над веществом.

Значение K для различных водорастворимых веществ меняется мало. Поэтому для суждения о степени гигроскопичности вещества достаточно определить его гигроскопическую точку h. Коэффициент K определяют лишь в тех случаях, когда следует знать гигроскопичность смесей, содержащих водонерастворимые вещества или гидрофобные добавки.

## *Шкала гигроскопичности удобрений*

| Гигроскопическая точка, % | Класс гигроскопичности | Характеристика гигроскопичности | Требования к условиям хранения продукта |
|---|---|---|---|
| >85 | I | Практически не гигроскопично | Затаривания или поверхностной обработки продукта не требуется |
| 67-85 | I | Малогигроскопично | |
| 58-67 | I | Гигроскопично | |
| 45-58 | II | Сильно гигроскопично | Требуется поверхностная обработка и хранение продукта в специализированном складе |
| <45 | III | Чрезвычайно гигроскопично | Требуется затаривание продукта во влагонепроницаемую тару после его поверхностной обработки |

Чем *выше гигроскопическая точка*, тем *менее гигроскопично* соединение. Чем *ниже гигроскопическая точка* твердого вещества, тем *активнее оно поглощает влагу* из окружающего воздуха.

Чтобы определить гигроскопичность, вещество помещают в атмосферу с определённой относительной влажностью и измеряют скорость поглощения влаги. Требуемая влажность воздуха создаётся в закрытом эксикаторе над слоем налитой в него серной кислоты известной концентрации. Давление насыщенного водяного пара над серной кислотой ниже, чем над водой. Поэтому воздух, находящийся над серной кислотой в закрытом эксикаторе, имеет относительную влажность меньше 100 %.

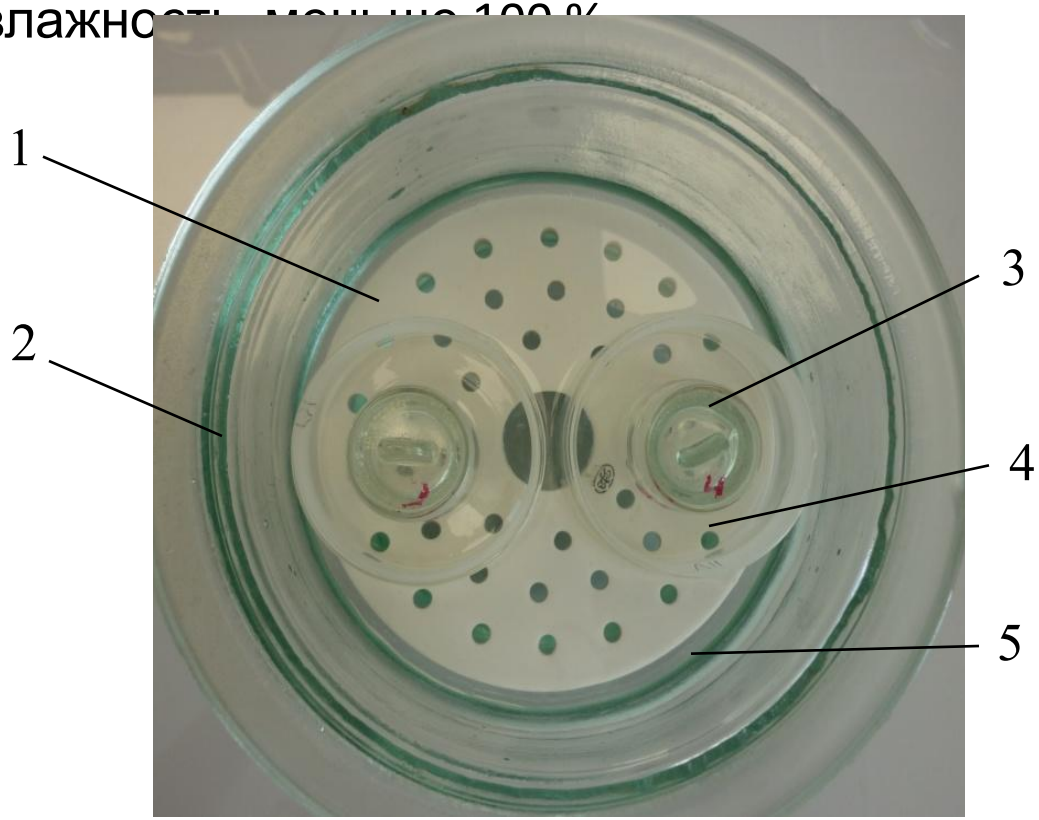



Рис. 1. Эксикатор с двумя приборами (вид сверху):
1 – вкладыш эксикатора;
2 – эксикатор;
3 – бюкс (внутренний стакан) с образцом;
4 – наружный стакан;
5 – раствор серной кислоты

Для определения показателей гигроскопичности (скорости поглощения влаги – $Q$ , гигроскопической точки – $h$, коэффициента скорости поглощения влаги – $K$) необходимы два одинаковых совершенно сухих эксикатора малых размеров. Уровень наливаемой в них серной кислоты на 2 – 3 мм выше вкладыша эксикатора. Расстояние от вкладыша до поверхности минерального удобрения, засыпанного в бюкс, во всех определениях одинаково.

Серную кислоту подбирают разных концентраций таким образом, чтобы соответствующие им влажности воздуха различались на 6 – 12 %. Относительная влажность воздуха $h_a$, соответствующая определённым концентрациям серной кислоты при 25 $^{o}$C приведена в справочнике. Относительная влажность воздуха над более концентрированной кислотой должна превышать предполагаемое значение гигроскопической точки удобрения.

В каждый эксикатор устанавливают два прибора, изображенных на рис.1, расстояние между ними равняется расстояниям между стаканами и стенками эксикатора. Эксикаторы, закрытые крышками, помещают на 1 час в термостат, где поддерживают температуру 25 $^{o}$C.

Просеянное через сито с отверстиями 1 – 3 мм удобрение насыпают в четыре сухих, предварительно взвешенных на аналитических весах, бюкса 3. При этом слегка утрясают удобрение, уравнивают верхнюю поверхность. Бюксы закрывают крышками, взвешивают и помещают в стаканы 4, находящиеся в термостатированных эксикаторах 2. Затем снимают с бюксов крышки, фиксируя при этом время, быстро закрывают эксикаторы и оставляют их в термостате на 3 часа. По истечению времени бюксы достают, быстро закрывают крышками и взвешивают.

По разности масс бюкса до и после выдержки в эксикаторе вычисляют количество поглощённой удобрением влаги. Таким образом, одновременно выполняют четыре определения, при этом проверяя сходимость результатов для двух относительных влажностей воздуха.

Скорость поглощения влаги из воздуха рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{a \cdot 180 \cdot 100}{\tau \cdot S}$$

где $Q$ – количество поглощённой влаги, г/100 см$^2$ за 3 часа (180 минут);

$a$ – привес бюкса, г;

$\tau$ – время выдержки бюкса в эксикаторе, мин;

$S$ – площадь поперечного сечения бюкса, см$^2$.

По средним значениям $Q_1$ из одного эксикатора и $Q_2$ из другого эксикатора, соответствующим относительным влажностям воздуха ($h_{a_1}$, $h_{a_2}$) вычисляют значение гигроскопической точки ($h$) удобрения:

$$h = \frac{Q_2 \cdot h_{a_1} - Q_1 \cdot h_{a_2}}{Q_2 - Q_1}$$

Коэффициент скорости поглощения влаги К, г/(м$^2$ · ч), вычисляют по формуле:

$$K = \frac{100 \cdot Q}{3 \cdot (h_a - h)}$$

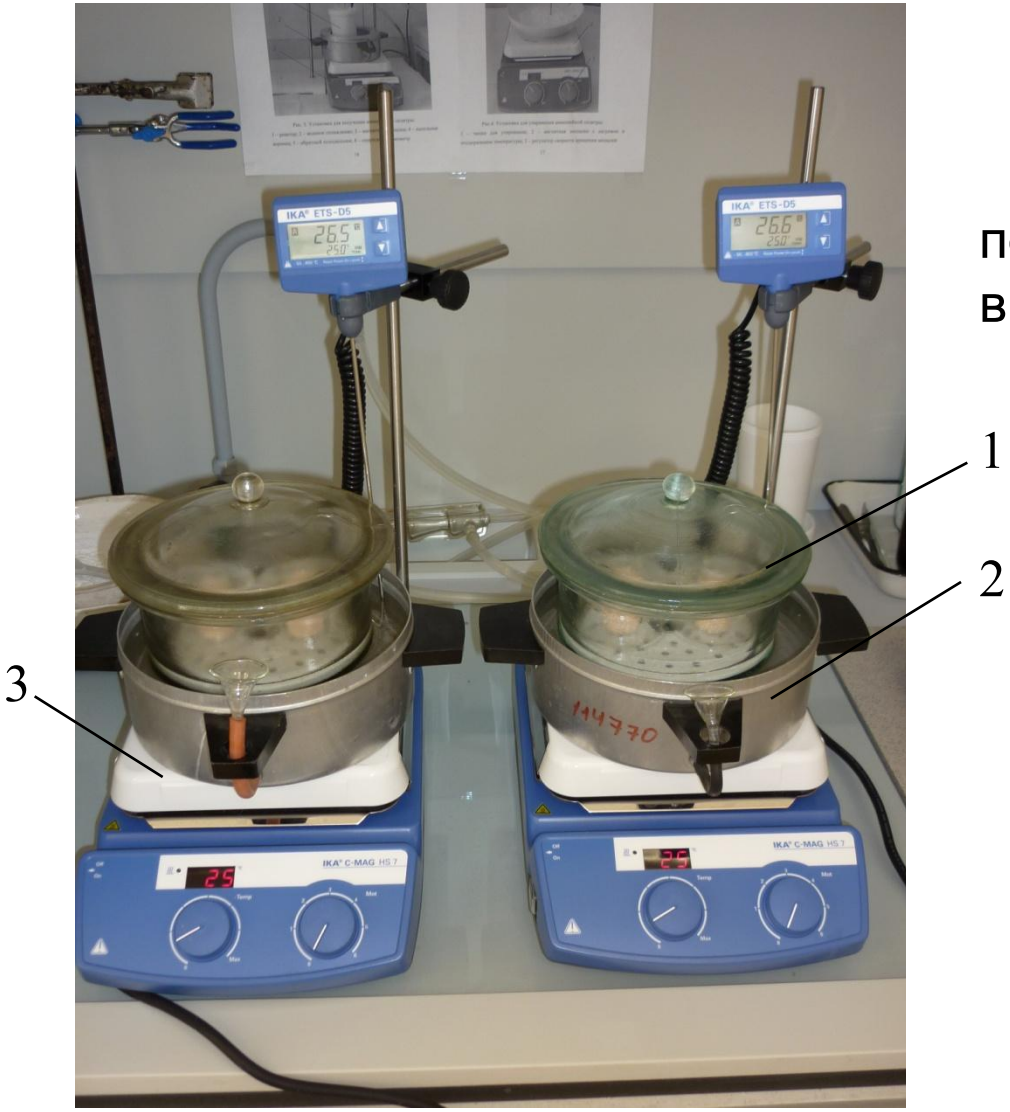
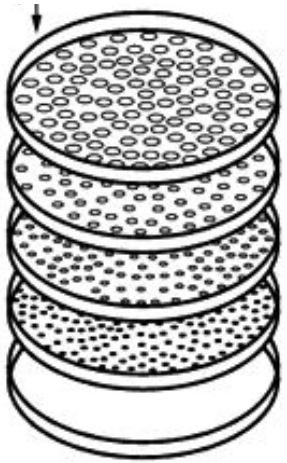



Рис. 2. Установка для определения гигроскопичности минеральных удобрений:
1 – эксикатор с вкладышем, двумя приборами и раствором серной кислоты; 2 – водяная баня для термостатирования;
3 – электроплитка

# Определение гранулометрического состава продукта



Гранулометрический состав определяют путем механического или ручного рассева пробы на ситах диаметром 10 − 70 мм из решетных полотен с круглыми отверстиями или плетеных с квадратными отверстиями. ГОСТ 21560.1-82

Последовательность расположения сит: от сит с крупными отверстиями до сит с мелкими отверстиями. Число сит для использования и размеры их отверстий (от 0,5 до 7 мм) соответствуют значениям гранулометрического состава конкретного пр

Пробу удобрения массой 170 − 250 г взвешивают. Результат взвешивания записывают с точностью до 0,1 г. На верхнее сито с отверстиями наибольшего размера насыпают пробу и проводят рассев в течение 2 − 10 мин. Материал, который проходит через верхнее сито, является загрузкой для следующего сита с отверстиями меньшего размера и т.д.

При определении гранулометрического состава вручную набор сит берут обеими руками и подвергают возвратно-поступательному перемещению примерно 120 раз в минуту.

При использовании механического встряхивателя (ситового анализатора) или аналогичного устройства для рассева амплитуда колебания вибростенда составляет от 1,5 до 3,0 мм и частота колебания от 2,6 до 50 Гц (от 157 до 3000 колебаний в минуту).

После рассева остаток с каждого сита взвешивают (взвешивают сито вместе с фракцией удобрения и без него). Результаты взвешивания записывают с точностью до 0,1 г. Частицы, застрявшие в ячейках сит, объединяют с надситовой фракцией. Разрушение комков и частиц не допускается. Потери при просеивании не должны превышать 1 %.

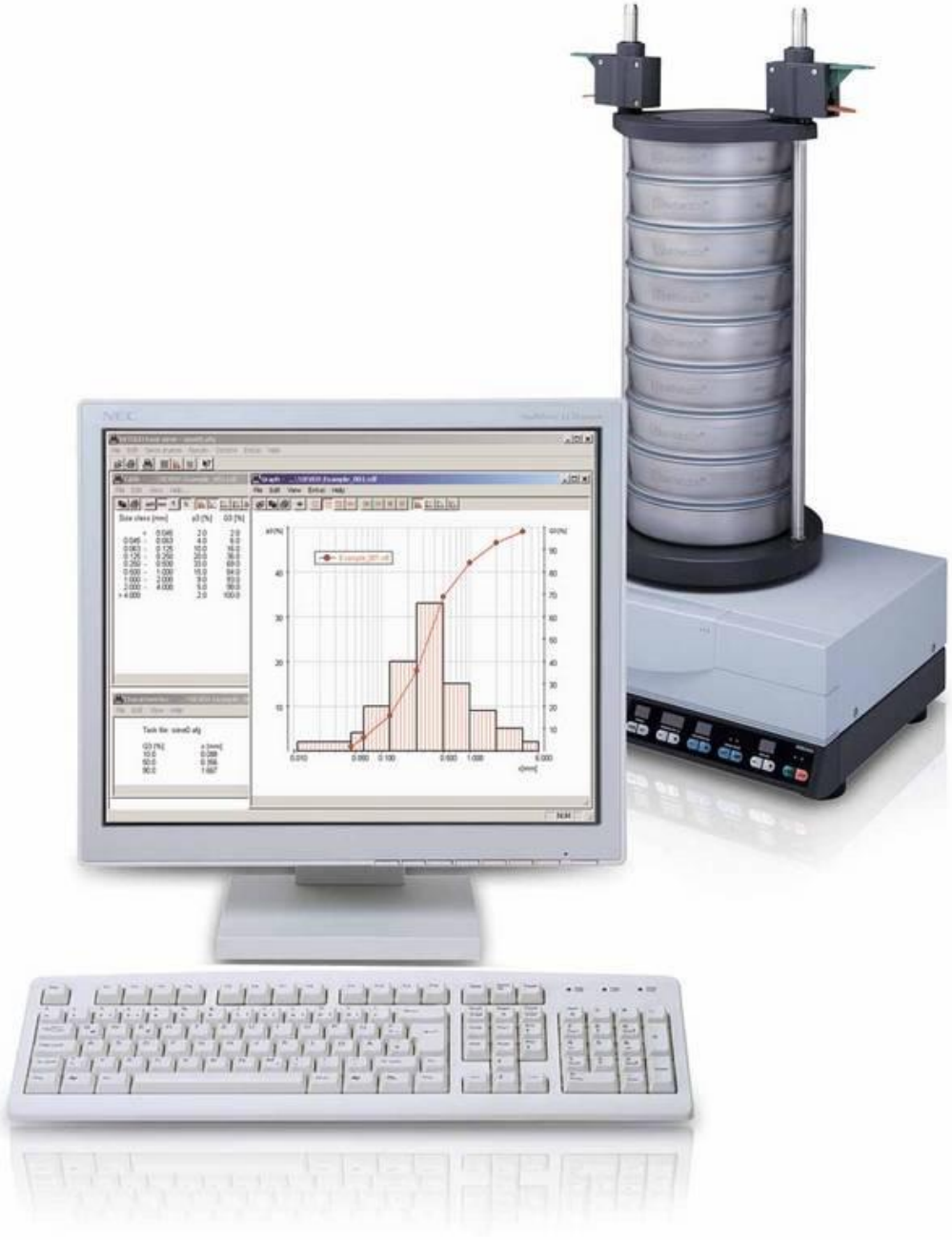
Массовую долю фракции X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_n \cdot 100}{m}$$

где $m$ – масса пробы, г;

$m_n$ – масса фракции, г.

Рис. 3. Ситовой анализатор



# Определение статической прочности гранул продукта

Статическая прочность гранул на раздавливание соответствует ГОСТ 21560.2 предельной силе, необходимой для разрушения гранул при сжатии между 2 параллельными плоскостями с помощью приборов ИПГ-1, МИП-10-1 или ОСПГ –1М (рис. 4).

Для испытания отбирают гранулы основной фракции (например, для аммиачной селитры марки Б размером 2 – 3 мм) или фракции, размер которой задан в стандарте на конкретное удобрение.

Отбирают пинцетом 20 гранул примерно сферической формы и помещают в закрытый бюкс, чтобы не было изменения влажности.

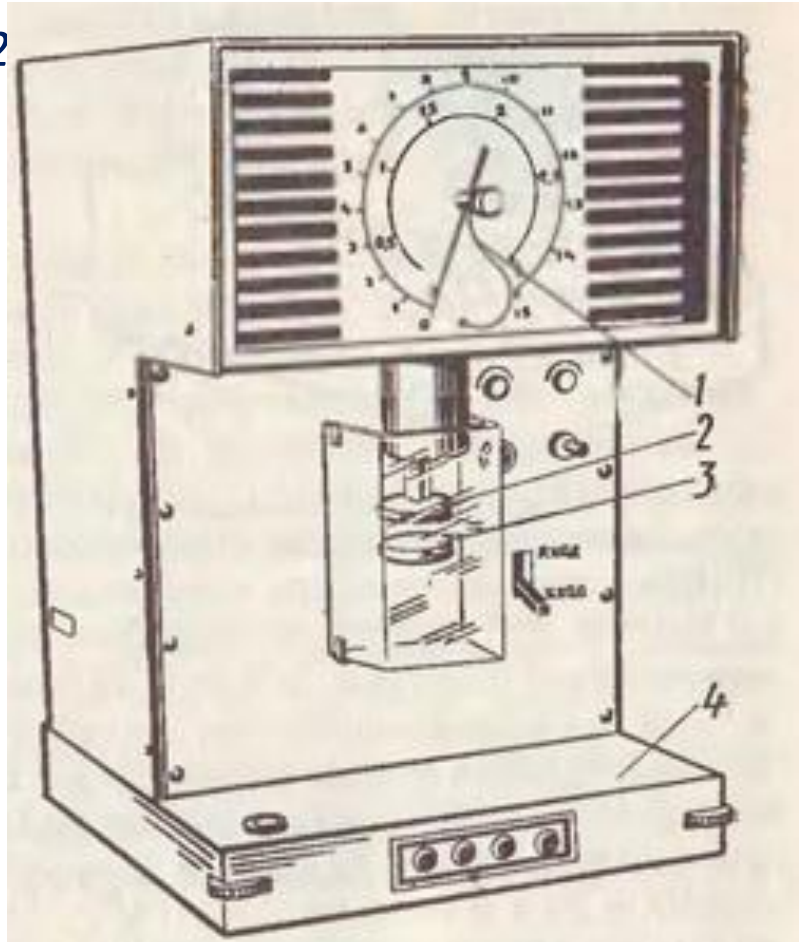



Рис. 4. Прибор для определения статической прочности гранул удобрений ОСПГ-1М:

*1* — шкала; *2* — пята; *3* — предметный столик; *4* — пульт управления.

Все гранулы последовательно разрушают на приборе (рис. 5, 6) и в зависимости от его типа по шкале замеряют силу (в кПа, кгс/см$^2$, Н/гранулу, кг/гранулу).

Статическую прочность гранул на раздавливание $X_\sigma$ в (кПа или кгс/см$^2$) рассчитывают по формуле:

Рис.5. Прибор ИПГ -1 м

$$X_\sigma = \frac{P_1+P_2+P_3+\ldots+P_{20}}{20 \cdot S} = \frac{P_1+P_2+P_3+\ldots+P_{20}}{20\,\frac{\pi d_{ср}^2}{4}} = 0{,}063\,\frac{P_1+P_2+P_3+\ldots+P_{20}}{d_{ср}^2}$$

где $P_i$– сила, необходимая для разрушения одной гранулы;

S – поперечное сечение гранулы;

$d_{ср}$– средний диаметр гранулы.

В упрощенном варианте статическую прочность гранул на раздавливание в единицах (кг/гранулу) рассчитывают по формуле:

$$X_\sigma = \frac{P_1+P_2+P_3+\ldots+P_{20}}{20}$$

где $P_i$ – вес груза для разрушения одной гранулы.

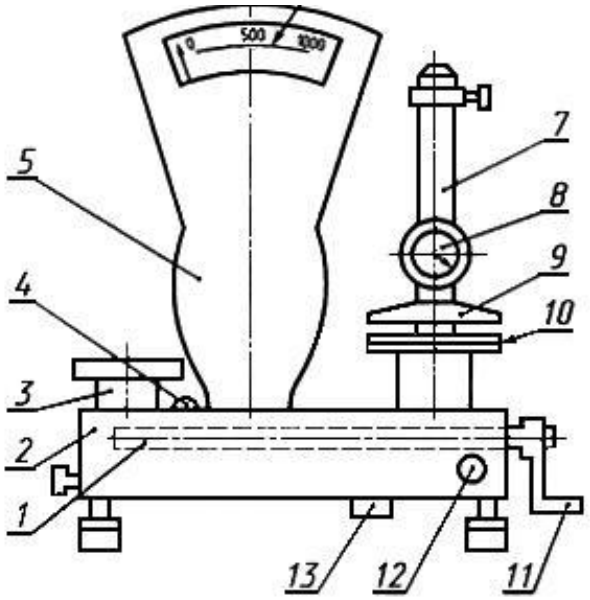



Рис.6. Прибор МИП -10-1

# *Определение динамической прочности и истираемости*

*ГОСТ 21560.3-02*

Основано на определении доли неразрушенных гранул после воздействия на них ударных нагрузок и сил трения во вращающемся барабане с шариками, распространяется на гранулированные, кристаллические, зернистые минеральные удобрения .

Пробу массой 200 – 250 г помещают в прибор для определения гранулометрического состава и отсеивают фракцию с частицами d < 1 мм. Пробу, оставшуюся после отсева, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в барабан прибора вместе со стальными шариками с d = 5 мм и массой, равной массе пробы, затем испытывают 10 мин. Извлекают шарики из барабана магнитом, повторно отсеивают пылевидную фракцию и взвешивают пробу, оставшуюся на ситах. Динамическую прочность и истираемость X (в %) вы

$$X\ \% = 100\ m_1 / m$$

где m – масса пробы после первого отсева, г

$m_1$ – масса пробы после повторного отсева, г.

# *Определение рассыпчатости*

ГОСТ 21560.5 -02

Метод распространяется на гранулированные, кристаллические, зернистые минеральные удобрения, основан на определении массы удобрения, оставшегося на сите после предварительного однократного сбрасывания его в мешке с высоты в 1 м на плоскую твёрдую поверхность и последующего рассева.

По рассыпчатости минеральные удобрения различают:

- свободно-сыпучие – не содержат никаких комков, свободно стекают по наклонной плоскости
- незатвердевшие сыпучие удобрения – вследствие влияния давления и (или) влаги не затвердевают и свободно рассыпаются в руке.
- затвердевшие – неудовлетворительное качество.

Рассыпчатость X (в %) вычисляют

$$X\ \% = 100\ (m - m_1)/m$$

где m – масса удобрения в мешке до рассева

$m_1$ – масса остатков удобрения на сите, г.

# *Количественные определения минеральных удобрений*

*ГОСТ 21560.4-02*

1. Действующее вещество в навеске удобрения (в %).
2. Прочие соединения:
   а) Свободные кислоты (кислотность)
   б) Содержание хлорид-ионов

# Расчет питательной ценности удобрений

***Расчёт массовой доли в удобрениях***

**Азота - N**

$$W = \frac{n \times Ar(N) \times 100\%}{Mr \text{ вещества}}$$

**Оксида фосфора - $P_2O_5$**

$$W = \frac{n \times Mr(P_2O_5) \times 100\%}{Mr \text{ вещества}}$$

**Оксида калия - $K_2O$**

$$W = \frac{n \times Mr(K_2O) \times 100\%}{Mr \text{ вещества}}$$