

К вопросу измерения влажности суперфосфатов микроволновыми методами.

Ренгарт И.И., Лебедев В.Дм., Кужельный О.

**НПО МИКРОРАДАР
Октябрь-ноябрь 2013.**

Введение

Несмотря на значительные успехи в измерениях влажности микроволновыми методами самых разных материалов, измерение влажности суперфосфатов, как и других сложных удобрений остается пока нерешенной проблемой. Основная причина этого – чрезвычайная сложность самих материалов. Вода в суперфосфате может существовать в трех состояниях – как химически связанная, кристаллогидратная вода, как свободная, капиллярно-пористая вода, и как физически связанная с активными центрами материала, поверхностная вода. Молекула кристаллогидратной воды, в силу структуры химической связи не обладает дипольным моментом, и, соответственно, не взаимодействует с микроволновым излучением. Поэтому микроволновые методы «не видят» кристаллогидратную воду. Кроме этого, ранее проведенные исследования разных авторов выявили как температурные фазовые переходы, и соответственно, изменения энергии связи воды с материалом при разных температурах, так и временные процессы связывания воды. Это существенно затрудняет анализ взаимодействия микроволн с влажным материалом, а в отдельных случаях делает его невозможным.

Особенную роль в технологических процессах и в хранении суперфосфата имеет свободная, или иначе, гигроскопическая вода, под которой мы понимаем как капиллярно-пористую, так и поверхностную воду..

Цель настоящей работы – создание новой методологии измерения гигроскопической влажности сложных удобрений на примере суперфосфатов.

1. Суперфосфаты. Выбор образцового метода определения влажности.

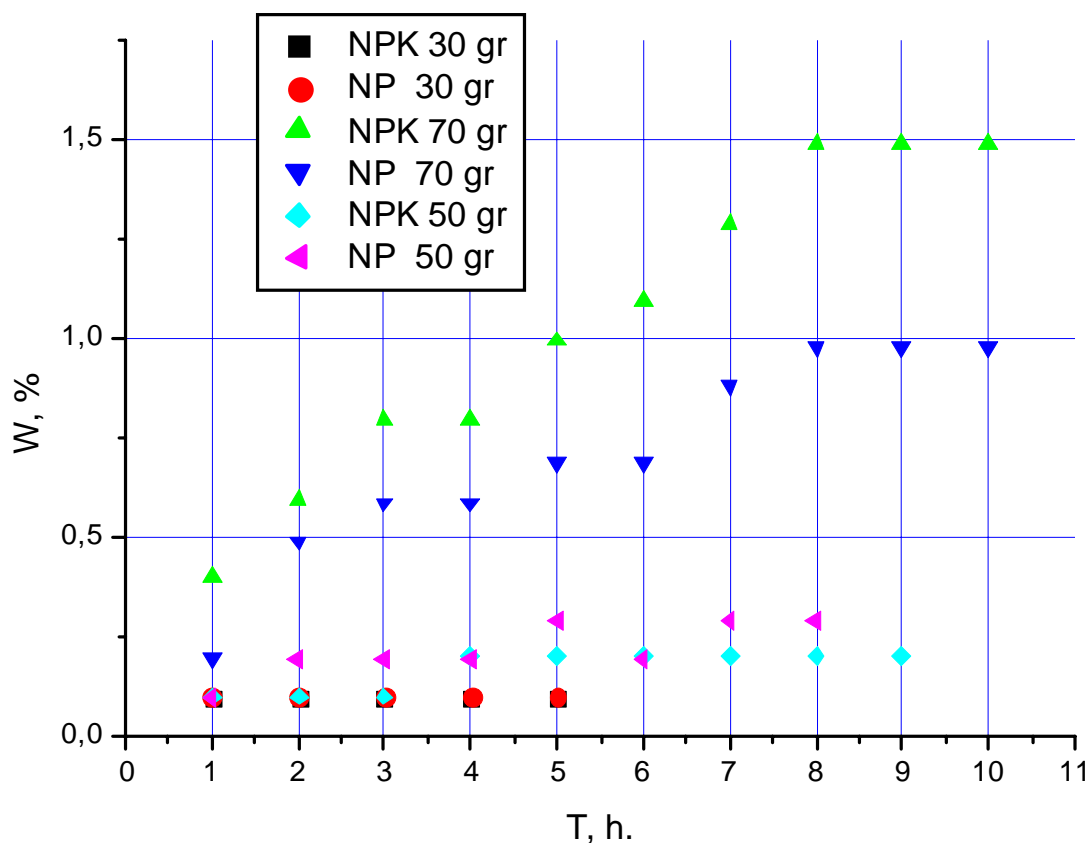
Суперфосфат, наиболее распространённое минеральное фосфорное удобрение. Фосфор в С. присутствует в основном в виде монокальцийфосфата и свободной фосфорной кислоты. Удобрение содержит гипс и др. примеси (фосфаты железа и алюминия, кремнезём, соединения фтора и др.). (1)

Гипса, или сульфата кальция в простом суперфосфате до 50 %.

Сульфат кальция ($CaSO_4$) — неорганическое соединение, кальциевая соль серной кислоты. Находится в природе в виде дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс, селенит) и в безводном состоянии — ангидрит. При повышении температуры двуводный сульфат кальция теряет часть воды, переходя в полуводный — так называемый «жжёный гипс».

По имеющимся литературным данным, указанный переход идет уже при 70-80 градусах.

На Рис.1 показаны результаты проведенного нами эксперимента по определению влажности сушкой суперфосфата марок NP и NPK при разных температурах.



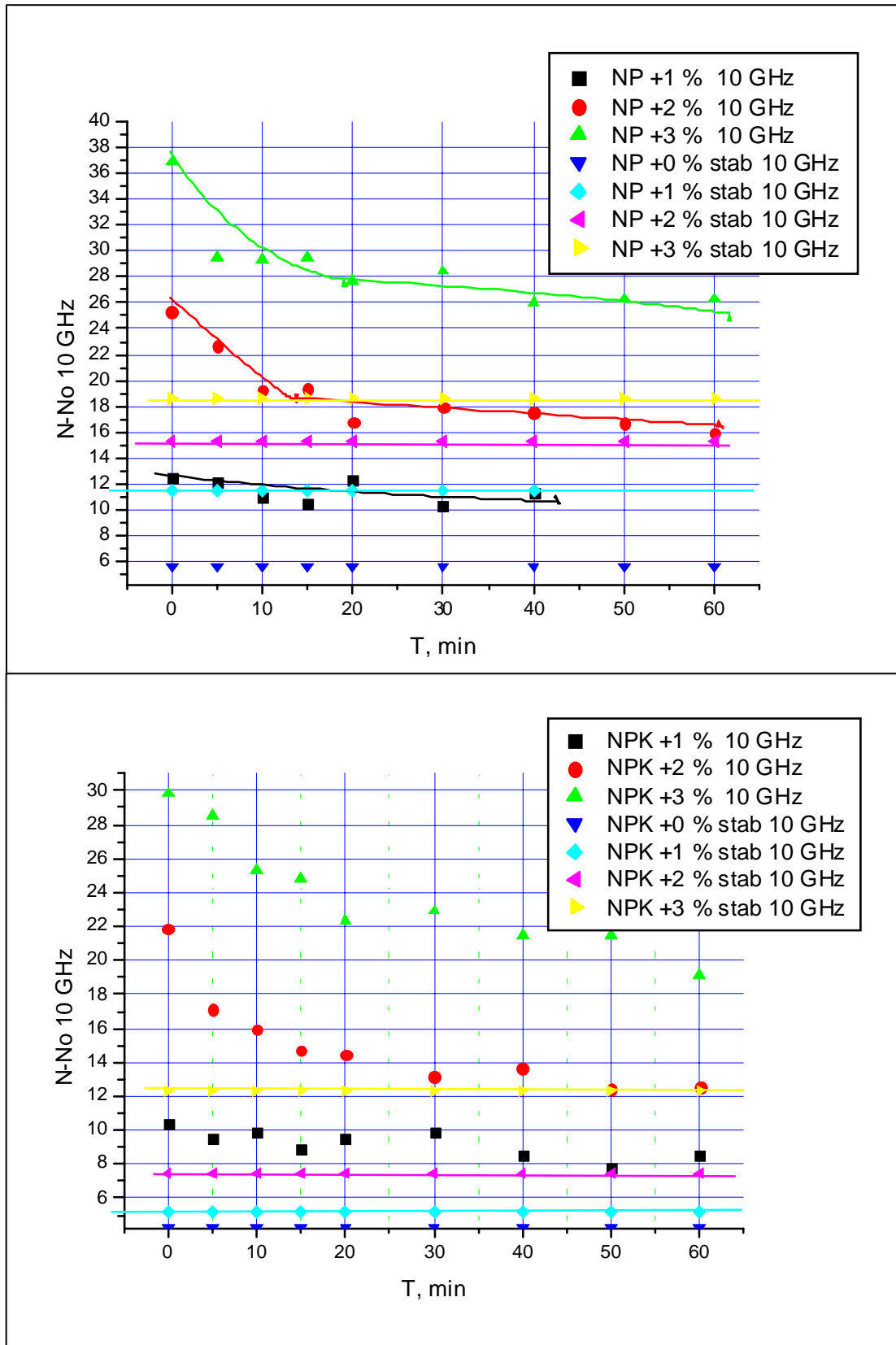
Хорошо видно, что сушка при 30 и 50 градусах не приводит к каким-либо существенным отличиям, и можно говорить об удалении только свободной, гигроскопической воды, в отличие от сушки при 70 градусах, где явно виден процесс перехода гидратной воды в свободную.

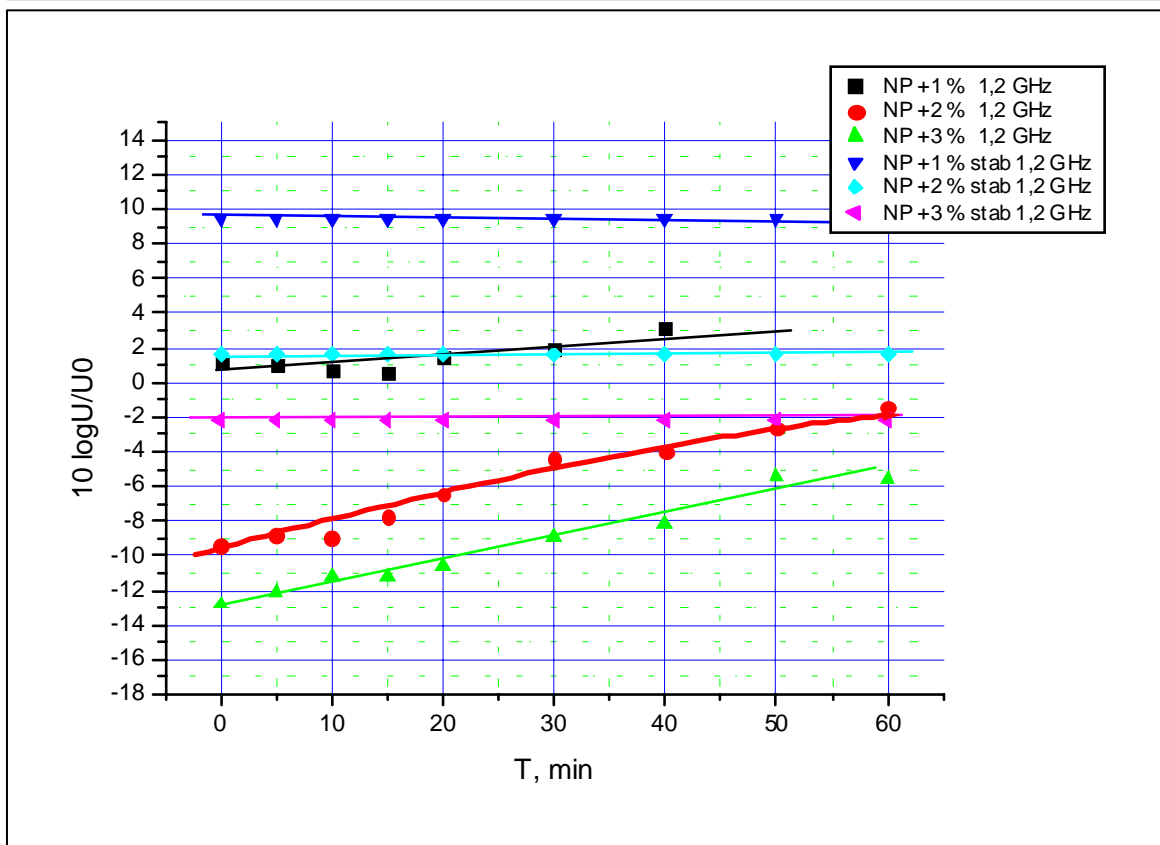
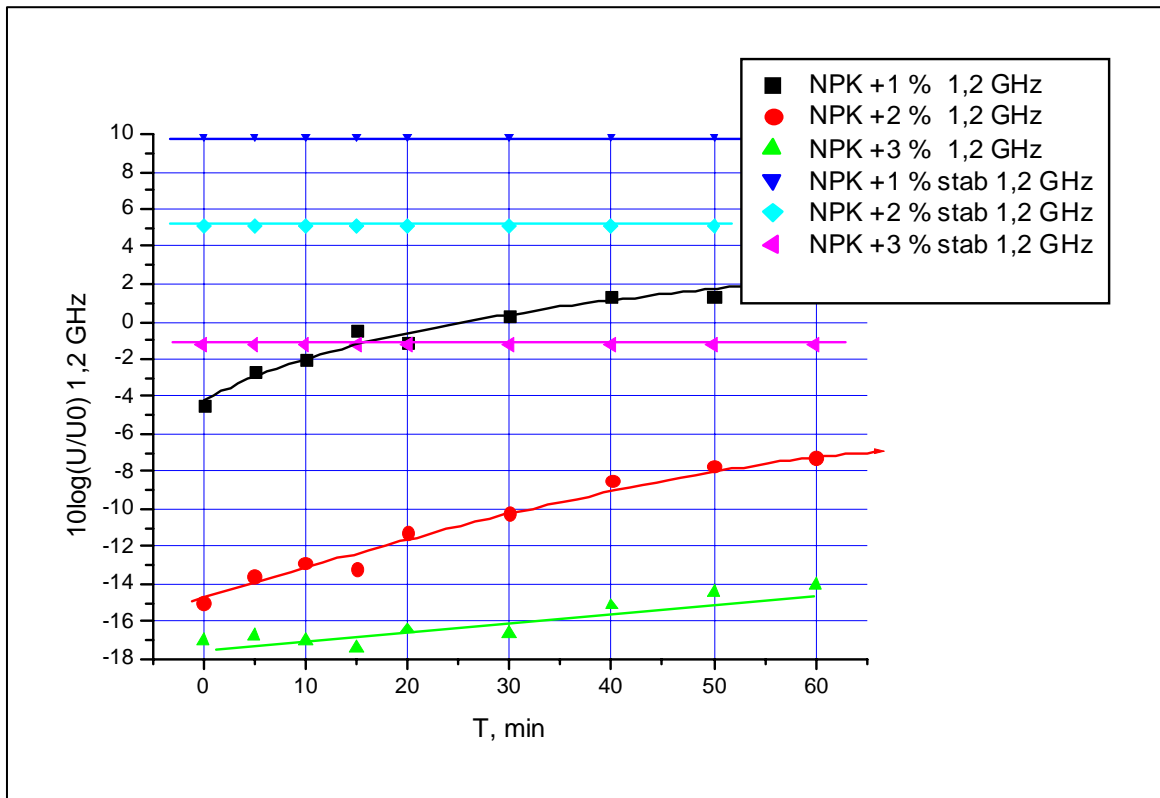
Полученные результаты хорошо согласуются с результатами Гердести и Деви (2.), которые еще в 1946 году показали, «что смеси, состоящие из суперфосфата, неорганических нитратов и органических компонентов легко разрушаются при температуре ниже 85 градусов. При температуре ниже 85 градусов наблюдается незначительное снижение массы. Высушивание при 60 градусах 4-6 часов и при температуре 30 градусов в течение 48 часов дает схожие результаты». Кроме того, для определения гигроскопической влаги в минеральных удобрениях АОАС рекомендует сушку при 60 градусах.

На основании проведенных экспериментов, литературных данных и рекомендаций АОАС нами выбран в качестве образцового метода определения влажности метод сушки в течение 4 часов при температуре 60 градусов.

2. Исследование процессов связывания добавленной воды в суперфосфатах.

Связывание добавленной воды в суперфосфате на стадии грануляции, или в других точках технологического процесса, представляет собой сложный динамический процесс, существенно меняющий электрофизические свойства материала и зависящий от времени. Проводились исследования этих процессов на частотах 1,2 ГГц и 10 ГГц, в первом – резонаторным методом, на 10 ГГц – методом прохождения. Результаты представлены на Рис. 2, 3, 4 и 5.





Здесь - +1, +2,+3 % - количество добавленной воды, +1 % stab и т.д., по аналогии-равновесный материал (через 10 часов).

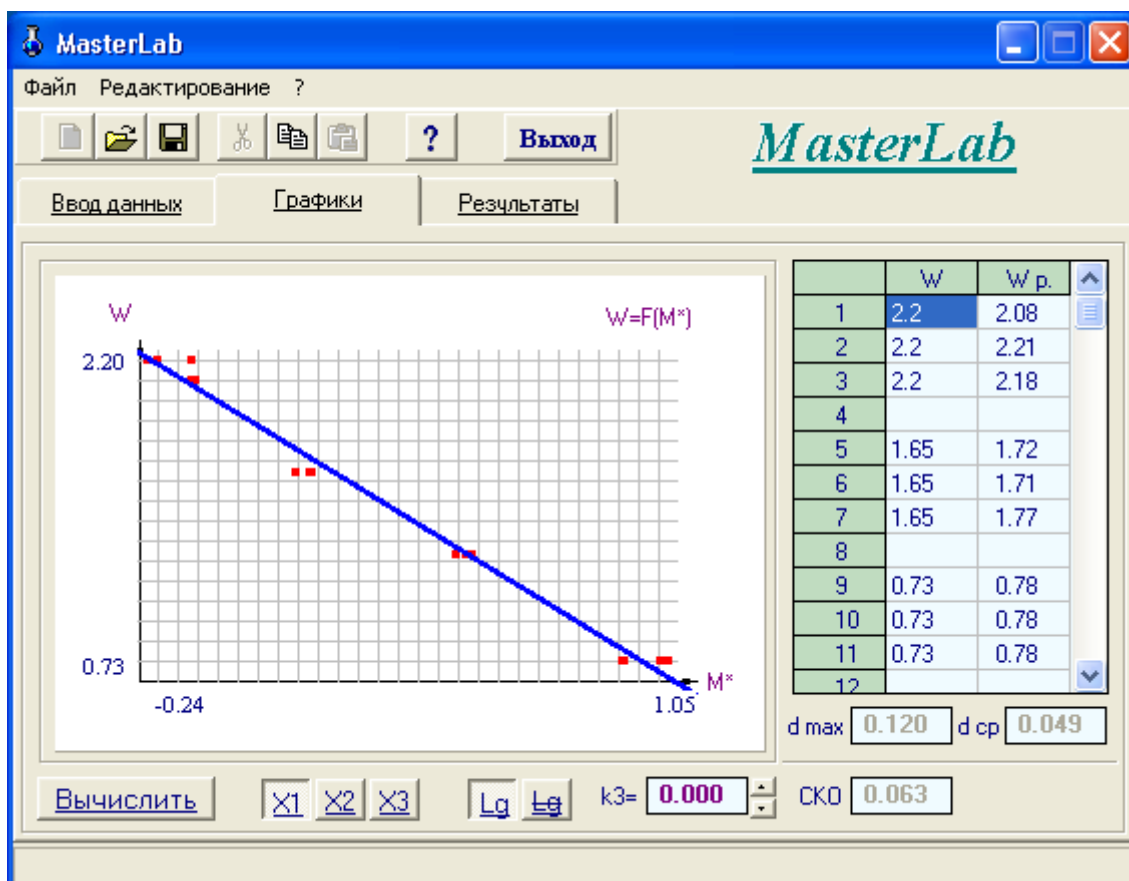
Выводы по исследованию динамики:

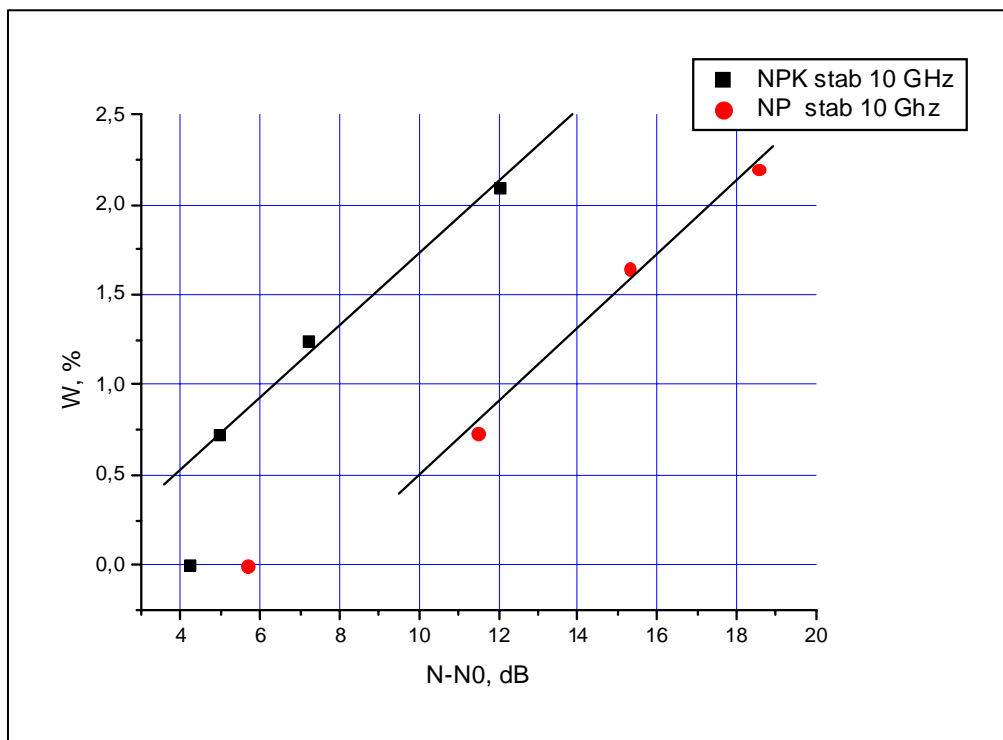
На всех частотах оба материала, и NP, и NPK показывают существенную зависимость электрофизических свойств от времени в течение более 100 минут с момента добавления воды, что необходимо учитывать при разработке методик измерения влажности любыми электрическими влагомерами. На частоте 10 ГГц, при измерении методом поглощения можно выделить два динамических процесса – быстрый и медленный. Быстрый практически заканчивается через 20 минут, медленный – длится до 10 часов. На частоте 1,2 ГГц динамические явления более существенны, и длятся несколько часов практически монотонно, приходя в равновесное состояние за время около 10 часов.

3. Измерение влажности равновесного суперфосфата.

Исследование возможности применения микроволновых влагомеров для измерения влажности равновесных суперфосфатов проводилось на двух серийных приборах производства МИКРОРАДАР – MR101.2и MR113K20.

Результаты представлены на Рис. 6. и Рис.7 . соответственно.





Выводы :

1. В качестве образцового метода для определения гигроскопической влажности необходимо использовать метод сушки до постоянного веса при 60 град.. Возможно, достаточным окажется и сушка при 60 градусах в течение 4 часов.
2. Измерение гигроскопической влажности в технологическом потоке возможно, но необходимо учитывать динамику связывания воды. Это означает, что время от добавления воды, например, для грануляции, до точки измерения влажности всегда должно быть одинаковым. При изменении это времени более чем на 5 минут требуется переградуировка прибора.
3. Два испытанных материала показали отличающиеся электрофизические свойства, поэтому для каждого вида удобрений потребуется своя градуировка.
4. Более стабильные результаты показывает метод прохождения на 10 ГГц, влагомер MR113K20.

На основании проведенной работы с двумя видами материалов, мы можем рекомендовать для измерения гигроскопической влажности удобрений типа NP и NPK, как в потоке, так и для готового продукта, влагомер MR113K20.

1. Суперфосфат, пер. с англ., под ред. А. А. Соколовского, М., 1969.
2. Hardesty J.O., Devis R.O.E. Ind.Eng.Chem. 38 , 1298 p.