

## ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА СЛЁЖИВАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ БОРЬБЫ СО СЛЕЖИВАЕМОСТЬЮ

Н. П. КУРИН

### Введение

Чистая гранулированная аммиачная селитра при хранении слёживается в весьма прочные монолитные глыбы и вследствие этого теряет свою сыпучесть, крайне необходимую для равномерного внесения в почву этого удобрения.

Организация процесса дробления слежавшейся селитры на местах её потребления сопряжена с рядом серьёзных затруднений. Поэтому приобрела первостепенное значение проблема получения неслёживающейся  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

В СССР и за границей был выполнен ряд работ по изучению процесса слёживания и изысканию способов борьбы с ним. Однако во всех этих работах не получили должного освещения механизм образования, структура гранул и механизм слёживания гранулированной селитры в слое. Вследствие этого не представлялось возможным оценить надёжность отдельных способов борьбы со слёживаемостью и правильно определить направление дальнейших поисков в этой области.

Целью настоящей работы является частичное восполнение указанного пробела.

### Механизм образования и структура гранул

Гранулированная аммиачная селитра получается путём разбрызгивания плава и охлаждения брызг при их падении в пустотелой башне в токе восходящего воздуха.

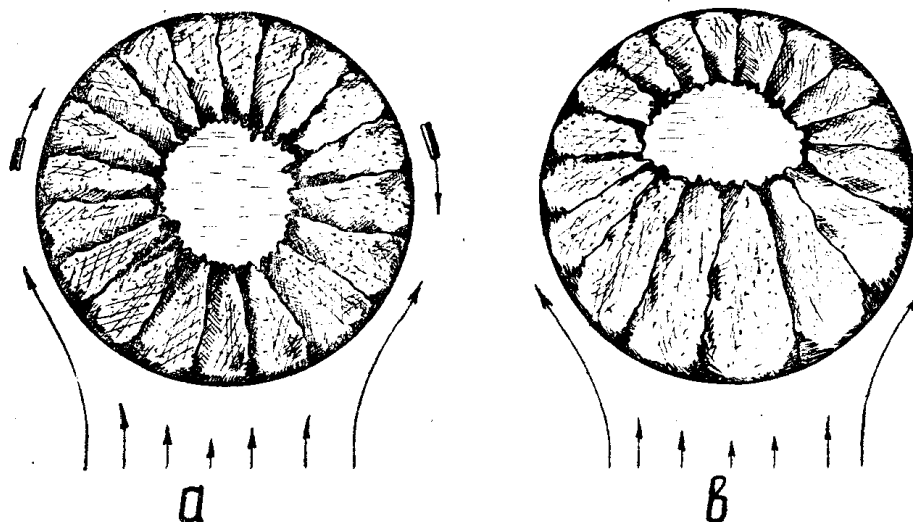
Поступающий при  $160-165^\circ$  на грануляцию плава содержит  $\sim 98,5\%$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Температура гранул при поступлении на транспортёр, в зависимости от температуры поступающего на охлаждение атмосферного воздуха, составляет летом  $80-98^\circ$ , зимой  $70-80^\circ$ . За счёт охлаждения на ленточном транспортёре температура гранул перед загрузкой в бумажные мешки понижается летом до  $60-70^\circ$  и зимой до  $55-60^\circ$ . Гранулированная селитра содержит  $0,8-1,0\%$  влаги. Гранулы имеют более или менее правильную шаровую форму. Гранулометрический состав весьма неоднородный; наряду с крупными гранулами ( $1,5-3 \text{ мм}$ ) имеется значительное количество ( $\sim 26\%$ ) мелких (меньше  $1,5 \text{ мм}$ ) гранул [1].

При рассмотрении отдельных гранул в микроскоп обнаруживаются трещины, большие и малые поры. Часто крупные поры и пустоты видимы простым глазом. Разумеется, тонкую внутреннюю структуру гранул нельзя рассмотреть в микроскоп со стеклянными линзами; однако гранулы должны содержать большое количество тонких пор в виде пустотных межкристаллических пространств.

Схемы затвердевания вращающейся и невращающейся гранулы при свободном падении в токе восходящего воздуха изображены на фиг. 1.

Неравномерность толщины твёрдой оболочки невращающейся гранулы может вызываться различиями в скорости теплопередачи. Физическое тепло и тепло кристаллизации от центра жидкой капли плава к её периферии передаётся теплопроводностью и с периферии отводится за счет конвекции и лучеиспускания. При этом в периферийной области капли температура



Фиг. 1. Схемы затвердевания гранул при падении в токе восходящего воздуха: а) вращающаяся гранула, б) невращающаяся гранула

понижается ниже температуры насыщения, образуется пересыщенный раствор и начинается затвердевание с направлением фронта кристаллизации от периферии к центру.

В начальную стадию охлаждения и кристаллизации, когда имеет место наивысшая скорость охлаждения, а следовательно, и наибольшая степень пересыщения раствора, на поверхности капли должна образоваться тонкая твёрдая оболочка из наиболее мелких кристаллов. Вследствие менее интенсивного охлаждения, а следовательно, и меньшего пересыщения раствора, внутренние области гранулы должны заполняться более крупными кристаллами с направлением фронта кристаллизации навстречу тепловому потоку, т. е. от периферии к центру.

#### **Степень заполнения объёма гранулы кристаллами, маточным раствором и воздухом. Пористость гранулы**

Не отклоняясь существенно от истины, можно полагать, что объём тонкой оболочки гранулы будет близок или в пределе равен объёму капли при начальной температуре кристаллизации. Дальнейший процесс кристаллизации, связанный с появлением твёрдых фаз с значительно большим удельным весом, нежели удельный вес плава, должен приводить к образованию в объёме, ограниченном тонкой оболочкой гранулы, межкристалльных пустотных пространств, заполненных маточным раствором и воздухом (фиг. 2).

Рассмотрим количественную сторону объёмных изменений, происходящих при образовании гранулы из капли. В качестве исходных положений принимаем следующие.

1. Вес капли равен весу гранулы, так как изменением веса, вследствие небольшой подсушки за время падения гранулы, можно пренебречь.

2. Общий объём горячей гранулы равен объёму тонкой оболочки гранулы, а следовательно, равен объёму капли при температуре кристаллизации.

Введём следующие обозначения:

$g$  — вес капли и гранулы,

$v_k$  — объём капли при температуре кристаллизации,

$v_1$  — объём горячей гранулы при температуре кристаллизации,

$v_2$  — объём охлаждённой гранулы при конечной температуре,

$\gamma_k$  — удельный вес жидкости капли при температуре кристаллизации,

$\gamma_1$  — удельный вес кристаллов аммиачной селитры в горячей грануле,

$\gamma_2$  — удельный вес кристаллов аммиачной селитры в охлаждённой грануле.

$v_{кр}$ ,  $v_{раств}$ ,  $v_{возд}$  — объёмы, занимаемые в охлаждённой грануле, соответственно, кристаллами селитры, маточным раствором и воздухом,

$x_{H_2O}$  — содержание воды в грануле в весовых процентах,

$u_{соли}$  — содержание селитры в маточном растворе охлаждённой гранулы в весовых процентах.

Учитывая исходные положения и сделанные обозначения, можно написать, что общий объём горячей гранулы равен объёму капли,

$$\text{т. е.} \quad v_1 = v_k. \quad (1)$$

Оболочка горячей гранулы, как и всё её твёрдое содержимое, при охлаждении, вследствие изменения удельного веса кристаллов селитры, будет изменять заключённый в ней объём, равный объёму горячей гранулы, пока не достигнет конечной температуры. Полученный общий объём охлаждённой гранулы связан с общим объёмом горячей гранулы соотношением

$$v_2 = v_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (2)$$

или, принимая во внимание уравнение (1)

$$v_2 = v_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = v_k \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (3)$$

Общий объём охлаждённой гранулы будет складываться из объёмов кристаллов селитры, маточного раствора и воздуха,

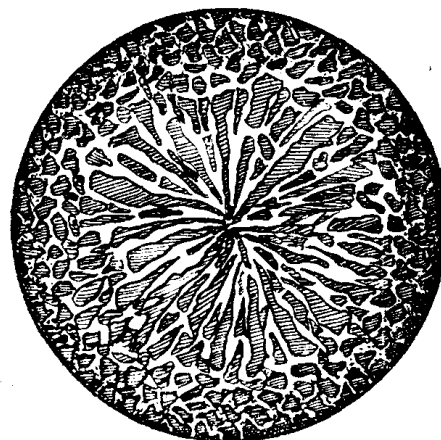
$$\text{т. е.} \quad v_2 = v_{кр} + v_{раств} + v_{возд}. \quad (4)$$

Исходя из уравнения (4), степени заполнения ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) и ( $\gamma$ ) пространства охлаждённой гранулы кристаллами селитры, маточным раствором и воздухом, можно выразить, соответственно, уравнениями (5), (6) и (7):

$$\alpha = \frac{v_{кр}}{v_2} \cdot 100 \text{ в } \%, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{v_{раств}}{v_2} \cdot 100 \text{ в } \%, \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{v_{возд}}{v_2} \cdot 100 \text{ в } \%. \quad (7)$$



Фиг. 2. Схема нормальной структуры гранулы

Определим вначале величину  $\beta$ . Очевидно, что

$$v_{\text{раств}} = \frac{g_{\text{раств}}}{\gamma_{\text{раств}}} \quad (8)$$

$$g_{\text{раств}} = g_{\text{н}_2\text{о}} + g_{\text{соли}} \quad (9)$$

$$g_{\text{н}_2\text{о}} = \frac{g \cdot x_{\text{н}_2\text{о}}}{100}$$

и из пропорции

$$g_{\text{соли}} \dots \dots \dots y \text{ \%}$$

находим

$$\frac{g \cdot x_{\text{н}_2\text{о}}}{100} \dots \dots \dots (100 - y) \text{ \%}$$

$$g_{\text{соли}} = \frac{g \cdot x_{\text{н}_2\text{о}} \cdot y}{100(100 - y)}$$

Подставляя в уравнение (9) значения  $g_{\text{н}_2\text{о}}$  и  $g_{\text{соли}}$ , получим

$$g_{\text{раств}} = \frac{g x_{\text{н}_2\text{о}}}{100 - y} \quad (10)$$

Из уравнений (8) и (10) найдём объём маточного раствора в грануле

$$v_{\text{раств}} = \frac{g \cdot x_{\text{н}_2\text{о}}}{\gamma_{\text{раств}}(100 - y)} \quad (11)$$

Но вес капли и получаемой из нее гранулы равны друг другу и, следовательно,

$$g = v_k \cdot \gamma_k \quad (12)$$

Откуда

$$v_{\text{раств}} = \frac{v_k \cdot \gamma_k \cdot x_{\text{н}_2\text{о}}}{\gamma_{\text{раств}}(100 - y)} \quad (13)$$

В уравнениях 8—13 символы обозначают:

$g_{\text{раств}}$  и  $\gamma_{\text{раств}}$  — соответственно, вес и удельный вес маточного раствора в охлажденной грануле,

$g_{\text{н}_2\text{о}}$  и  $g_{\text{соли}}$  — веса, соответственно, воды и селитры в маточном растворе охлажденной гранулы.

Подставляя в уравнение (6) значения величин  $v_{\text{раств}}$  из уравнения (13) и  $v_2$  из уравнения (3), получим окончательное уравнение для степени заполнения объёма охлажденной гранулы маточным раствором в процентах.

$$\beta = \frac{\gamma_2 \cdot \gamma_k \cdot x_{\text{н}_2\text{о}} \cdot 100}{\gamma_1 \cdot \gamma_{\text{раств}}(100 - y)} \quad (14)$$

При грануляции сухой селитры  $\beta = 0$ .

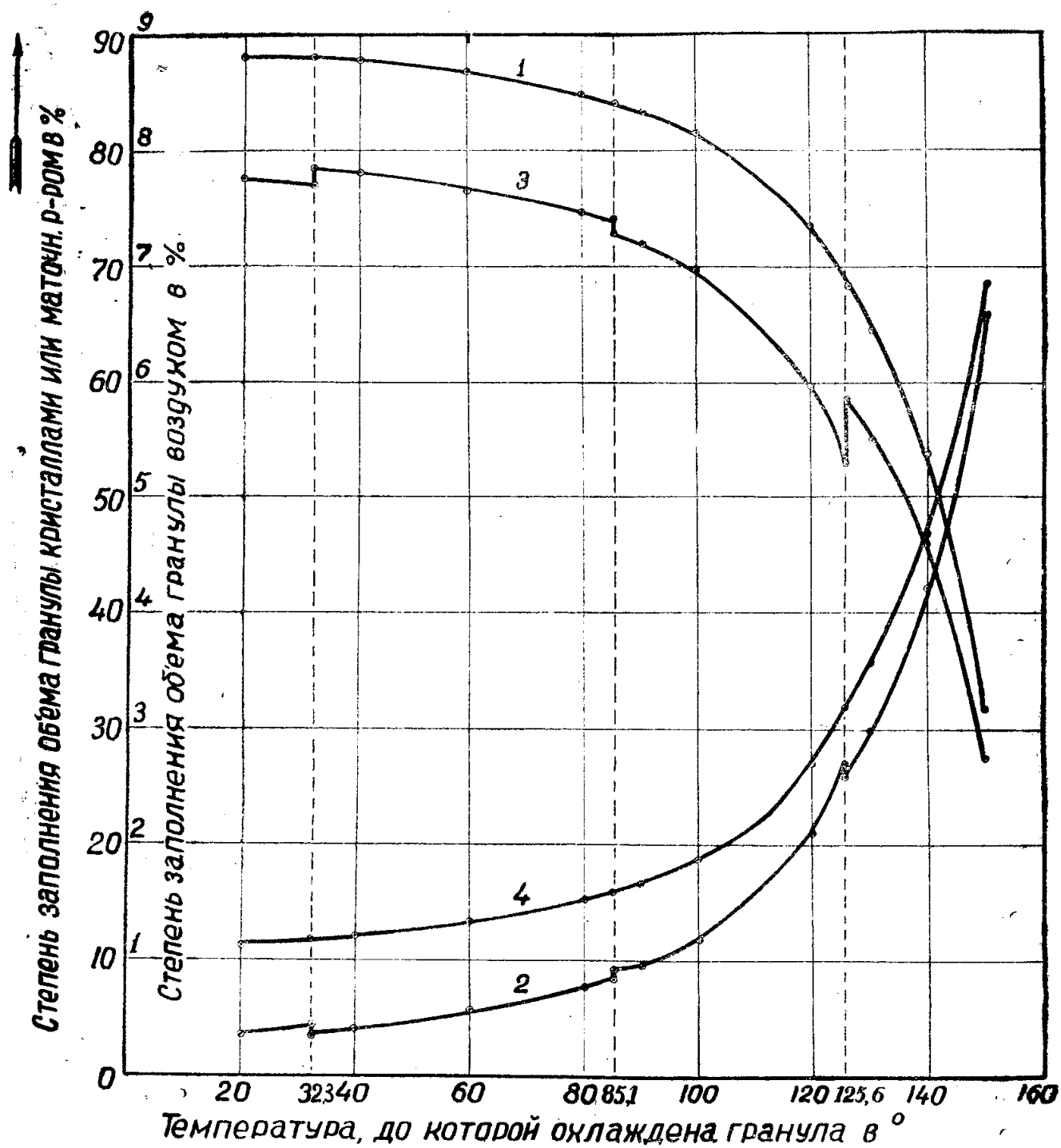
Степень заполнения объёма охлажденной гранулы кристаллами селитры (а) можно определить из следующих соотношений:

$v_{\text{кр}} = \frac{g_{\text{кр}}}{\gamma_2}$ , где  $g_{\text{кр}}$  — вес кристаллов селитры в объёме охлажденной гранулы; но  $g_{\text{кр}} = g - g_{\text{раств}}$  или, подставляя сюда значение  $g_{\text{раств}}$  из уравнения (10), найдем

$$g_{\text{кр}} = \frac{g(100 - y - x_{\text{н}_2\text{о}})}{100 - y}, \text{ откуда, принимая во внимание уравнения (5), (3), (12),}$$

найдем

$$\alpha = \frac{v_{\text{кр}}}{v_2} = \frac{\gamma_k \cdot (100 - y - x_{\text{н}_2\text{о}}) \cdot 100}{\gamma_1(100 - y)} \quad (15)$$



Фиг. 3. Влияние конечной температуры охлаждения на степени заполнения объема гранулы кристаллами (кривая 1), маточным раствором (кривая 2) и воздухом (кривая 3), пористость гранулы (кривая 4).

При грануляции сухой селитры  $x_{H_2O} = 0$ ,  $y$  также равен нулю, так как раствор отсутствует и поэтому  $\alpha = \frac{\gamma_k}{\gamma_1} \cdot 100$ . (16)

Степень заполнения объёма охлаждённой гранулы воздухом  $\gamma$  можно определить из уравнения (17)

$$\alpha + \beta + \gamma = 100\%, \quad (17)$$

куда

$$\gamma = 100 - \alpha - \beta. \quad (18)$$

При грануляции сухой селитры  $\beta = 0$  и

$$\gamma = 100 - \alpha. \quad (19)$$

Уравнение 18 можно также выразить через исходные величины. Используя для этой цели значения  $\alpha$  и  $\beta$  из уравнений (14) и (15), получим:

$$\gamma = 100 - \frac{\gamma_k \cdot (100 - y - x_{H_2O}) \cdot 100}{\gamma_1(100 - y)} - \frac{\gamma_2 \cdot \gamma_k \cdot x_{H_2O} \cdot 100}{\gamma_1 \gamma_{раств}(100 - y)}. \quad (20)$$

Сумма степеней заполнения объёма гранулы маточным раствором и воздухом даёт пористость (А) влажной гранулы в процентах

$$A = \beta + \gamma. \quad (21)$$

Применяя уравнения (15), (16), (14), (18), (19) и (21) и используя литературные данные относительно удельного веса [2] и концентрации [1] насыщенных водных растворов аммиачной селитры при различных температурах, были вычислены степени заполнения объёма гранулы кристаллами селитры, маточным раствором и воздухом, а также её пористость в зависимости от конечной температуры охлаждения при содержании в селитре 1% влаги. Необходимые для этих вычислений удельные веса кристаллов аммиачной селитры при различных температурах были определены по диаграмме Л. И. Кузнецова—Фетисова [1] с использованием некоторых других данных [3]. Было также принято, что твёрдая плёнка на поверхности гранулы при содержании в селитре 1% воды начинает образовываться при температуре 155° и в соответствии с этим удельные веса кристаллов ( $\gamma_1$ ) кубической формы I (ε) и насыщенного раствора ( $\gamma_k$ ) селитры приняты равными, соответственно, 1,570 и 1,435.

Результаты вычислений приведены в табл. 1 и изображены на фиг. 3.

Как видно из табл. 1 и фиг. 3, степень заполнения объёма гранулы кристаллами составляет при содержании влаги 1% и температуре 150° 31,66%; при дальнейшем понижении температуры, в соответствии с падением растворимости селитры в воде,  $\alpha$  возрастает и достигает при 20° лишь 88,8%. Следует отметить, что фазовые изменения, происходящие при температуре 125,6, 85,1 и 32,3° (как показали С. И. Вольфович и Г. В. Глазова [4], кроме известных 5 стабильных модификаций аммиачной селитры, существует ещё одна метастабильная модификация с точкой перехода в области температур 44—57°, связанные с изменениями удельных объёмов кристаллов селитры, не оказывают влияния на степень заполнения объёма гранулы кристаллами.

Большая часть объёма гранулы при 150° заполнена маточным раствором (65,6%); с понижением температуры, до которой охлаждается гранула,  $\beta$  падает, достигая при 20° значения 3,45%. Кроме температуры, на величину  $\beta$  оказывают влияние фазовые переходы кристаллов селитры. Так, при переходе кубической формы I (ε) в тетрагональную II (δ) (125,6°)  $\beta$  возрастает с 26,03 до 26,58, т. е. на 2,11%. Фазовые переходы стабиль-

Т а б л и ц а 1

Степени заполнения объема гранулы кристаллами аммиачной селитры  $\alpha$ , маточным раствором  $\beta$  и воздухом  $\gamma$ . Пористость и кажущийся удельный вес влажной и высушенной гранулы  
(Влажность гранул равна 1% вес.)

| Температура, до которой охлажд. гранула в ° | Кристаллические формы селитры                  | Удельный вес      |                         | Концентрация насыщ. водного раствора селитры в % вес. | Степень заполнения объема гранулы |                             |                       | Пористость гранулы |                | Кажущийся уд. вес гранулы |            |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|----------------|---------------------------|------------|
|                                             |                                                | Кристалл. селитры | Насыщ. раствора селитры |                                                       | Кристаллами $\alpha$ в %          | Маточным раств. $\beta$ в % | Воздухом $\gamma$ в % | Влажной в %        | Высушенной в % | Влажной                   | Высушенной |
| 150                                         | Кубич. форма I ( $\epsilon$ )                  | 1,575             | 1,434                   | 98,47                                                 | 31,66                             | 65,61                       | 2,73                  | 68,34              | 9,52           | 1,440                     | 1,425      |
| 140                                         |                                                | 1,584             | 1,432                   | 97,59                                                 | 53,47                             | 41,95                       | 4,58                  | 46,53              | "              | 1,448                     | 1,433      |
| 130                                         |                                                | 1,594             | 1,429                   | 96,61                                                 | 64,44                             | 30,07                       | 5,49                  | 35,56              | "              | 1,457                     | 1,442      |
| 125,6                                       |                                                | 1,598             | 1,428                   | 96,07                                                 | 68,14                             | 26,03                       | 5,83                  | 31,86              | "              | 1,461                     | 1,446      |
| 125,6                                       | Тетрагональная форма II ( $\delta$ )           | 1,632             | 1,428                   | 96,07                                                 | 68,14                             | 26,58                       | 5,28                  | 31,86              | "              | 1,492                     | 1,447      |
| 120                                         |                                                | 1,635             | 1,426                   | 94,97                                                 | 73,23                             | 20,83                       | 5,94                  | 26,77              | "              | 1,494                     | 1,479      |
| 100                                         |                                                | 1,646             | 1,4145                  | 90,86                                                 | 81,40                             | 11,64                       | 6,94                  | 18,68              | "              | 1,505                     | 1,489      |
| 90                                          |                                                | 1,652             | 1,405                   | 88,53                                                 | 83,43                             | 9,37                        | 7,20                  | 16,57              | "              | 1,510                     | 1,495      |
| 85,1                                        |                                                | 1,655             | 1,401                   | 87,34                                                 | 84,18                             | 8,53                        | 7,29                  | 15,82              | "              | 1,513                     | 1,498      |
| 85,1                                        | Ромбическая форма III ( $\gamma_1$ )           | 1,633             | 1,401                   | 87,34                                                 | 84,18                             | 8,42                        | 7,40                  | 15,82              | "              | 1,493                     | 1,478      |
| 80                                          |                                                | 1,635             | 1,3940                  | 86,08                                                 | 84,83                             | 7,71                        | 7,46                  | 15,17              | "              | 1,495                     | 1,479      |
| 60                                          |                                                | 1,642             | 1,3519                  | 80,42                                                 | 86,73                             | 5,67                        | 7,60                  | 13,27              | "              | 1,501                     | 1,486      |
| 40                                          |                                                | 1,649             | 1,3415                  | 73,70                                                 | 87,93                             | 4,27                        | 7,80                  | 12,07              | "              | 1,507                     | 1,492      |
| 32,3                                        |                                                | 1,652             | 1,333                   | 70,96                                                 | 88,25                             | 3,90                        | 7,85                  | 11,75              | "              | 1,510                     | 1,495      |
| 32,3                                        | Ромбическобипирамидальная форма IV ( $\beta$ ) | 1,716             | 1,333                   | 70,96                                                 | 88,25                             | 4,05                        | 7,70                  | 11,75              | "              | 1,568                     | 1,553      |
| 20,0                                        |                                                | 1,725             | 1,3115                  | 65,18                                                 | 88,78                             | 3,45                        | 7,77                  | 11,22              | "              | 1,576                     | 1,560      |

ных кристаллических модификаций при 85,1° уменьшают, а при 32,3° увеличивают степень заполнения объёма гранулы маточным раствором, соответственно, на 1,29 и 3,85%.

Однако, как показали наши вычисления, даже при такой высокой температуре, как 150°, объём гранулы заполнен не только кристаллами и маточным раствором, но и воздухом. При указанной влажности селитры и 150° степень заполнения объёма гранулы воздухом  $\gamma$  равна 2,73%. Дальнейшее понижение температуры гранулы увеличивает  $\gamma$ , последняя при 20° достигает значения 7,77%. Заметное влияние на величину  $\gamma$  также имеют фазовые переходы одних кристаллических форм селитры в другие. Так, фазовый переход при 125,1° уменьшает  $\gamma$  с 5,83 до 5,28%, т. е. на 9,43%, при 85,1°—увеличивает, а при 32,3°—уменьшает  $\gamma$ , соответственно, на 1,51 и 1,91%. Скачки, характеризующие указанные фазовые переходы, наглядно видны на фиг. 3, кривая 3.

Из всего вышеизложенного ясно видно, что при затвердевании капли плава аммиачной селитры, содержащей воду, 1) нельзя говорить о какой-либо постоянной температуре кристаллизации, при которой всё вещество жидкой фазы перейдёт в твёрдую; напротив по мере охлаждения, вследствие уменьшения растворимости селитры в воде, будет иметь место постепенное заполнение объёма гранулы кристаллами селитры, выпадающими из маточного раствора; 2) нельзя ожидать сплошного заполнения объёма гранулы кристаллической фазой; в действительности, вместо монолитной, должна получаться пористая структура, с заполнением объёма гранулы, кроме кристаллов, также маточным раствором и воздухом.

Как видно из табл. 1, пористость гранулы с 1% влаги при 150° составляет 68,34% от общего объёма гранулы, из них 65,61% падает на маточный раствор и 2,73%—на воздух; с понижением температуры, до которой охлаждается гранула, пористость последней уменьшается, достигая при 20° 11,22%. Пористость влажной гранулы не зависит от фазовых переходов кристаллических форм селитры.

Переходя к обсуждению пористости высушенной гранулы, можно принять, что при высушивании внешние размеры влажной гранулы будут сохраняться, так как выпадение кристаллов из маточного раствора будет происходить главным образом в порах гранулы.

Исходя из этого, пористость полностью высушенной гранулы ( $A'$ ) можно выразить уравнением (22)

$$A' = A - \frac{\beta \cdot \gamma_{\text{раств}} \cdot y}{100 \cdot \gamma_2}, \quad (22)$$

где  $\frac{\beta \cdot \gamma_{\text{раств}} \cdot y}{100 \cdot \gamma_2}$  — степень заполнения объёма гранулы кристаллами аммиачной селитры, выпавшей при полном испарении влаги из маточного раствора.

Используя уравнение (22) и приняв во внимание уравнения (21), (18), (14) и (15), получим:

$$A' = 100 - \frac{\gamma_k}{\gamma_1} (100 - x_{n,0}). \quad (23)$$

Из уравнения (23) видно, что пористость полностью высушенной гранулы определяется начальным содержанием влаги и отношением удельных весов капли и кристаллов оболочки гранулы при температуре её образования и не зависит от конечной температуры, до которой охлаждается гранула. Как видно из данных табл. 1, вычисленная по уравнениям (22) или (23) пористость высушенной гранулы при начальной её влажности 1% составляет 9,52%.

## Кажущийся удельный вес гранулы

Кажущийся удельный вес гранулы ( $\gamma_{\text{каж}}$ ) есть отношение веса гранулы ( $g_{\text{гр}}$ ) к её объёму ( $v_{\text{гр}}$ ), включающему объём пор, т. е.

$$\gamma_{\text{каж}} = \frac{g_{\text{гр}}}{v_{\text{гр}}}. \quad (24)$$

Для влажной и охлажденной гранулы

$$g_{\text{гр}} = \frac{v_{\text{гр}} \cdot \alpha}{100} \gamma_2 + \frac{v_{\text{гр}} \cdot \beta}{100} \cdot \gamma_{\text{раств}}.$$

Подставив полученные выражения для  $g_{\text{гр}}$  в уравнение (24), получим

$$\gamma_{\text{каж}} = \frac{\alpha \cdot \gamma_2 + \beta \cdot \gamma_{\text{раств}}}{100}. \quad (25)$$

Заменяя в уравнении (25)  $\alpha$  и  $\beta$  их выражениями из уравнений (14) и (15), будем иметь

$$\gamma_{\text{каж}} = \frac{\gamma_k \cdot \gamma_2}{\gamma_1}. \quad (26)$$

Аналогичным образом можно показать, что кажущийся удельный вес ( $\gamma'_{\text{каж}}$ ) гранулы, полученной путем грануляции влажного плава, но высушенной, будет выражаться

$$\gamma'_{\text{каж}} = \frac{\alpha \cdot \gamma_2 + \beta \cdot \gamma_{\text{раств}} \cdot \frac{y}{100}}{100} \quad (27)$$

или, принимая во внимание уравнения (14) и (15),

$$\gamma'_{\text{каж}} = \frac{\gamma_k \cdot \gamma_2}{\gamma_1} \cdot \left( \frac{100 - x_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \right). \quad (28)$$

Как показывают данные табл. 1, кажущиеся удельные веса влажной и высушенной гранул возрастают с понижением конечной температуры в пределах существования отдельных кристаллических модификаций аммиачной селитры.

Фазовые переходы одних кристаллических форм в другие также связаны с заметными изменениями кажущихся удельных весов влажной и высушенной гранул. Как и следовало ожидать, кажущийся удельный вес высушенной гранулы оказался меньше аналогичной величины для влажной гранулы. Так, при охлаждении гранулы с 1% влаги до 20° её кажущийся удельный вес должен быть равен 1,577, аналогичная величина высушенной гранулы составляет 1,56.

## Насыпной объёмной вес гранулированной аммиачной селитры

Как известно, под насыпным объёмным весом подразумевают вес сыпучего материала в единице объёма. Эта величина зависит от кажущегося удельного веса отдельных гранул и от плотности их упаковки.

Если гранулы селитры уподобить шарам одинаковых размеров, то на свободное пространство между ними не будет влиять диаметр шаров и оно лишь будет определяться характером упаковки [5].

Насыпной объёмный вес влажной и высушенной гранулированной селитры можно выразить, соответственно, уравнениями (29) и (30)

$$\gamma_{нас} = \gamma_{каж.} K = \frac{(\alpha \cdot \gamma_2 + \beta \cdot \gamma_{раств}) K}{100} = \frac{\gamma_k \cdot \gamma_2}{\gamma_1} K. \quad (29)$$

$$\gamma'_{нас} = \gamma'_{каж.} K = \frac{\left( \alpha \cdot \gamma_2 + \beta \cdot \gamma_{раств.} \cdot \frac{y}{100} \right) \cdot K}{100} = \frac{\gamma_k \cdot \gamma_2}{\gamma_1} \left( \frac{100 - x_{н.о}}{100} \right) K, \quad (30)$$

где  $K$  — коэффициент, характеризующий плотность упаковки.

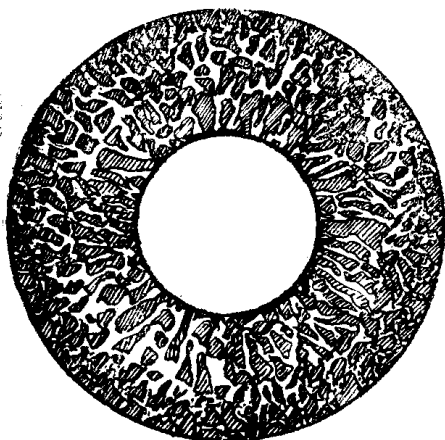
При плотной упаковке свободное пространство между шарами-гранулами составит 26,2, а при неплотной — 47,6%, и отсюда  $K$ , характеризующий степень заполнения пространства шарами-гранулами, соответственно, равняется 73,8 и 52,4%, или в долях единицы — 0,738 и 0,524. Подставив полученные значения  $K$  в уравнения (29) и (30), получаем величину насыпного удельного веса. Для гранул, содержащих 1% влаги и охлаждённых до 20°, насыпной объёмный вес при плотной упаковке оказался равным 1,1636 и при неплотной упаковке 0,8262. Если гранулы охлаждены до той же температуры и высушены, то насыпной объёмный вес будет несколько меньше, а именно — для указанных двух упаковок, соответственно, 1,1519 и 0,8179.

Таким образом, для гранул одного диаметра насыпной объёмный вес будет лежать в указанных пределах и действительное его значение будет определяться характером упаковки, а последняя зависит от качества и продолжительности утряски. Независимость плотности упаковки, а следовательно, и насыпного объёмного веса от размеров зёрен в широких пределах наблюдается и для сыпучих материалов, частицы которых не имеют шаровой формы, поэтому некоторые искажения правильности шаровой формы гранул селитры не должны существенно повлиять на приведенные пределы значений  $\gamma_{нас}$ . Последняя величина может несколько возрасти лишь вследствие заполнения межгранульных пространств более мелкими гранулами, неизменно присутствующими в промышленной гранулированной селитре.

Таким образом, исходя из самых общих данных относительно удельных весов плава и отдельных кристаллических модификаций аммиачной селитры, сделав весьма вероятные допущения о характере объёмных изменений при затвердевании капли в гранулу, нам удалось вывести уравнения и, пользуясь ими, вычислить числовые значения таких важных величин, как степеней заполнения объёма гранулы кристаллами, маточным раствором и воздухом, пористость и кажущийся удельный вес влажной и высушенной гранулы и насыпной объёмный вес гранулированной аммиачной селитры.

Правильность наших вычислений подтверждается некоторыми экспериментальными данными. Так, согласно исследованиям Росса, Ии и Гендрике [6], пористость гранул при комнатной температуре составляет около 10%. По нашим вычислениям, при 20° пористость влажной (1% влаги) и высушенной гранул, как было указано выше, составляет, соответственно, 11 и 9,5%, т. е. совпадение хорошее. По экспериментальным данным тех же исследователей, кажущийся удельный вес отдельных гранул при комнатной температуре составляет 1,56, а по нашим вычислениям при 20° для влажной и высушенной гранул, соответственно, 1,57 и 1,56. Насыпной объёмный вес гранулированной аммиачной селитры составляет 0,859—0,883, что близко к насыпному объёмному весу селитры при неплотной упаковке (0,826).

Выделяющиеся при частичной подсушке водяные пары и газообразные продукты разложения аммиачной селитры, пронизывая плав ещё не затвердевшей капли, могут дополнительно увеличить пористость гранул, вплоть до образования больших внутренних пустот (фиг. 4) и широких, сообщающихся с поверхностью каналов (фиг. 5). Однако значительное развитие этого явления будет указывать на неправильность технологического процесса грануляции.

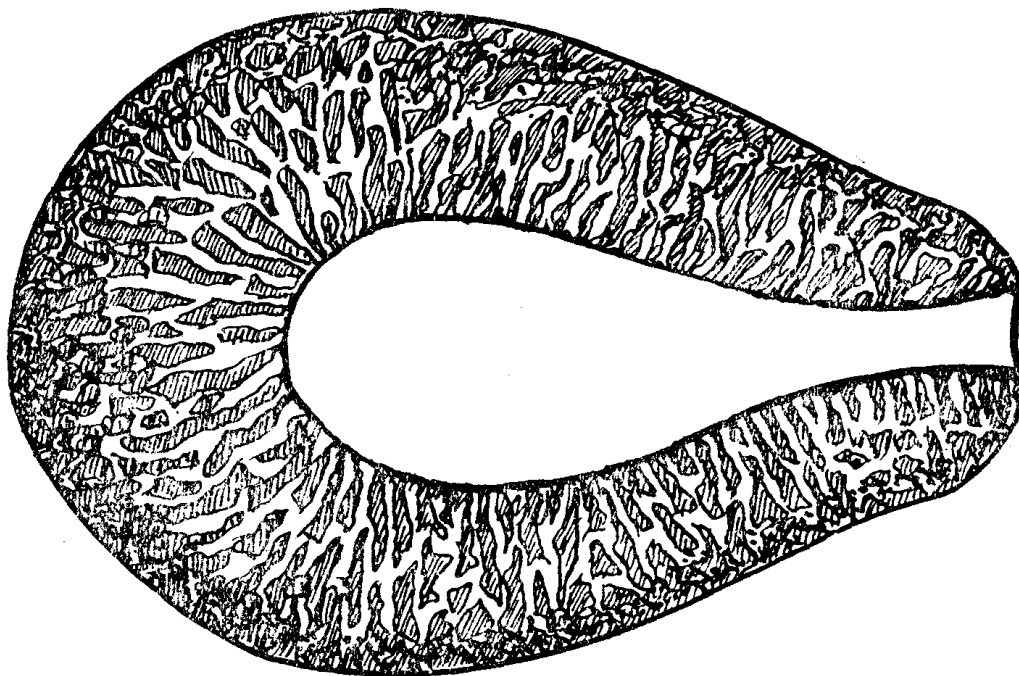


Фиг. 4

#### Механическая прочность гранулы

Наибольшей механической прочностью обладала бы монолитная гранула, и её прочность определялась бы временным сопротивлением, характерным для однородной поликристаллической безводной аммиачной селитры. В этом случае гранула селитры вела бы себя как стальной шарик,

т. е. при наложении нагрузки до некоторого предела упруго деформировалась бы, а затем разрывалась бы по диаметру. Некоторая механическая жесткость реальных гранул аммиачной селитры возникает в результате действия молекулярных сил, проявляющихся при соприкосновении отдель-



Фиг. 5

ных кристаллов и их сростков друг с другом через свои рёбра, грани и углы, а также за счёт эффекта заклинивания и арочности. Имеющаяся в грануле жидкая фаза в виде маточного раствора служит своеобразной смазкой, благодаря которой облегчается скольжение кристаллов и их сростков друг по другу при наложении на гранулу внешней нагрузки. Под влиянием последней гранула, претерпевая пластическую деформацию, из шара должна превращаться в сплюснутый сфероид с более полным за-

полнением кристаллами внутренних пустот и лишь только после этого при дальнейшем увеличении нагрузки должно наступать разрушение гранулы. Как показали наши наблюдения, это имеет место в действительности.

Так как механическая прочность всякой ажурной системы прямо пропорциональна числу и прочности единичных связей, то прочность гранулы аммиачной селитры должна быть тем выше, чем больше возникает точек соприкосновения между отдельными кристаллическими образованиями внутри гранулы при её затвердевании. Число единичных связей в грануле, а следовательно, и её механическая прочность должны возрастать с уменьшением размеров кристаллов. Размеры кристаллов и их друз внутри гранулы будут зависеть от условий кристаллизации. Именно, чем выше концентрация поступающего на грануляцию плава и чем интенсивнее охлаждается падающая в воздухе гранула, тем возникнет большее пересыщение раствора и тем мельче будут получаться кристаллы и их друзы в грануле.

В согласии с предыдущим, это должно привести к возникновению большого количества единичных связей и увеличению механической прочности гранул. Следует ожидать, что с увеличением содержания влаги и повышением температуры пластические свойства гранулы аммиачной селитры будут возрастать, так как при этих условиях будет увеличиваться количество смазывающего маточного раствора и уменьшаться прочность сцепления отдельных кристаллов и их друз за счёт частичного растворения перемычек в грануле. Следует ожидать, что высушивание гранулы должно снижать пластичность и повышать механическую прочность гранул. Как показали опыты, сопротивление раздавливанию совершенно сухих гранул диаметром 2—2,38 мм американского производства равно 0,63—1,12 кг, что составляет от 14 до 35 кг/см<sup>2</sup>.

### Механизм слеживания гранулированной аммиачной селитры

Как было указано выше, гранулированная аммиачная селитра в производственных условиях загружается в мешки при температуре летом 60—70, зимой 55—60° и складывается либо в штабеля на складе, либо в вагонах; при этом она охлаждается, слеживается и теряет свою сыпучесть.

Рассмотрим механизм этого процесса, приняв при этом во внимание описанную выше пористую структуру гранул, наличие в них маточного раствора и способность пластически деформироваться под влиянием внешней нагрузки.

Если привести в соприкосновение друг с другом несколько гранул, как это имеет место в слое, то между ними возникает некоторое количество единичных связей, равное числу точек соприкосновения гранул друг с другом. Чем выше прочность единичных связей, тем больше механическая прочность слоя, а следовательно, тем значительнее его слежалость.

Прочность единичной связи ( $F$ ) будет равна

$$F = S \cdot f, \quad (31)$$

где  $S$  — поверхность контакта между двумя гранулами,

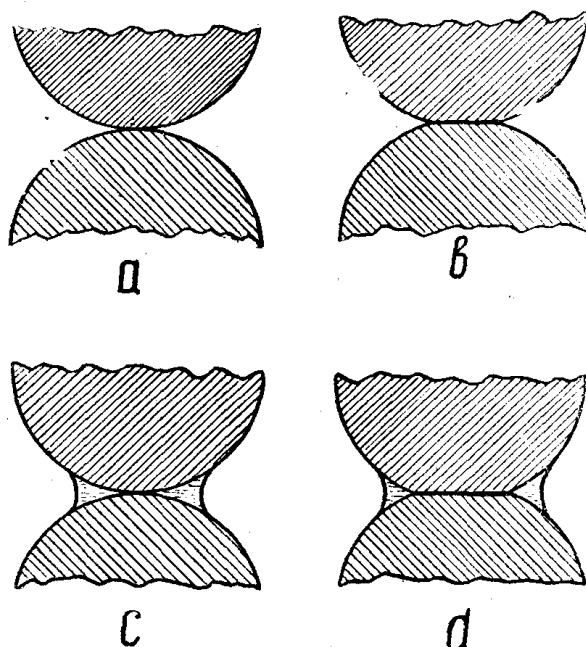
$f$  — молекулярные силы, действующие на единицу поверхности контакта.

Однако, как показывает опыт, если насыпать тонким слоем сухие с поверхности гранулы, то прочность возникающих при этом единичных связей так мала, что не возникает заметной прочности слоя, и он рассыпается при удалении ограничивающих стенок.

Это, согласно уравнению (31), можно объяснить малым развитием поверхности контакта ( $S$ ) (фиг. 6а) между отдельными гранулами, так как

величина  $f$  зависит только от физико-химических свойств аммиачной селитры и при заданных условиях постоянна.

Создание значительной механической прочности слоя гранулированной аммиачной селитры при постоянном числе единичных связей требует значительного увеличения прочности последних. В согласии с предыдущим, это может иметь место при увеличении поверхности ( $S$ ) контакта между отдельными гранулами, что можно достичь: 1) путём пластической деформации гранул под влиянием внешней нагрузки (фиг. 6в), 2) путём



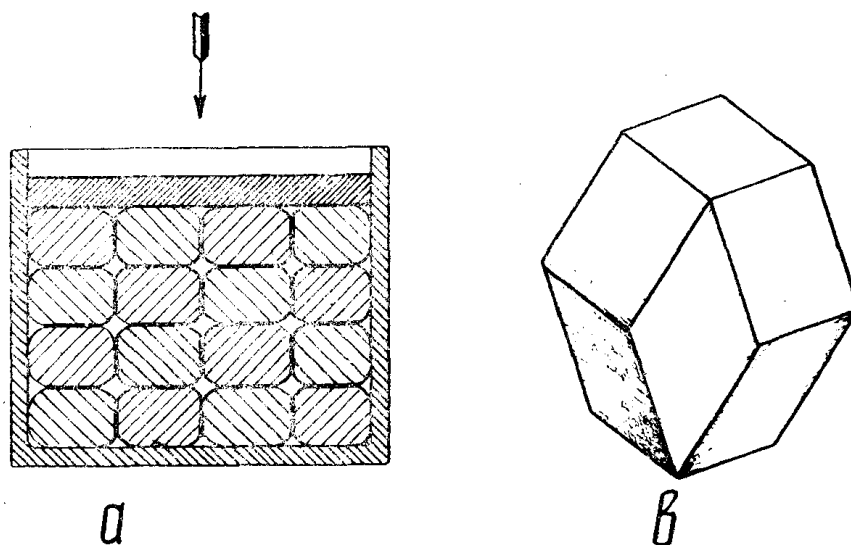
Фиг. 6. Характер контакта между двумя соприкасающимися гранулами при а) отсутствии механической деформации гранул, в) механической деформации гранул, с) наличии маточного раствора в месте контакта, d) механической деформации и наличии маточного раствора в месте контакта

создания кристаллических перемычек между гранулами за счёт образования кристаллов из маточного раствора, если последний каким-либо способом попал в межгранульное пространство (фиг. 6с) и 3) путём одновременного воздействия пластической деформации гранул и образования кристаллических перемычек между гранулами (фиг. 6d).

#### Деформация гранул в слое под влиянием механической нагрузки

Если подвергать сжатию слой гранул в цилиндре с помощью внешней нагрузки, передаваемой через поршень (фиг. 7) при постоянной температуре и влагосодержании, то каждая гранула будет деформироваться и наконец, при неплотной упаковке примет форму куба или слегка вытянутого в направлении, перпендикулярном усилию сжатия, параллелепипеда (фиг. 7а) или при плотной начальной упаковке гранул—форму, близкую двенадцатиграннику (ромбический додекаэдр) (фиг. 7в). Наибольшее деформирующее усилие на отдельную гранулу при одинаковой общей внешней нагрузке будет наблюдаться для случая неплотной упаковки. Чем выше прочность гранул, тем большее усилие необходимо приложить для создания пластических деформаций. Деформация гранул под влиянием сжатия будет приводить к уплотнению слоя, в частности, это вызовет уменьшение свободного объёма между гранулами и в гранулах. При значительных нагрузках можно ожидать вытеснения маточных растворов из внутреннего объёма гранул в межгранульное пространство и даже полное разрушение гранул с образованием более или менее монолитной массы.

Чем сильнее под влиянием нагрузки искажается первоначальная шарообразная форма гранул, тем выше развивается поверхность контакта между отдельными гранулами, тем прочнее будут единичные связи между ними, тем сильнее сцементируется слой в целом.



Фиг. 7. Деформация гранул в слое под влиянием внешней нагрузки; а и в—формы деформированных гранул соответственно при неплотной и плотной упаковках.

Таким образом, одним из условий уменьшения слеживаемости гранулированной аммиачной селитры является снижение внешней нагрузки при её хранении.

#### Влияние начальной влажности на слеживаемость слоя гранулированной аммиачной селитры при постоянной температуре

Как было показано выше, чем значительнее влажность селитры, тем большее количество маточного раствора находится внутри гранул, тем меньше плотность заполнения кристаллами внутреннего пространства гранул, тем меньше их жесткость и больше пластичность. Следовательно, при постоянных температуре и давлении с повышением влажности будут возрастать деформируемость гранул и поверхность контакта между ними, что неизбежно приведёт к упрочнению единичных связей и увеличению степени слеживаемости слоя в целом.

#### Влияние характера упаковки, диаметра гранул и гранулометрического состава на слеживаемость слоя гранулированной аммиачной селитры

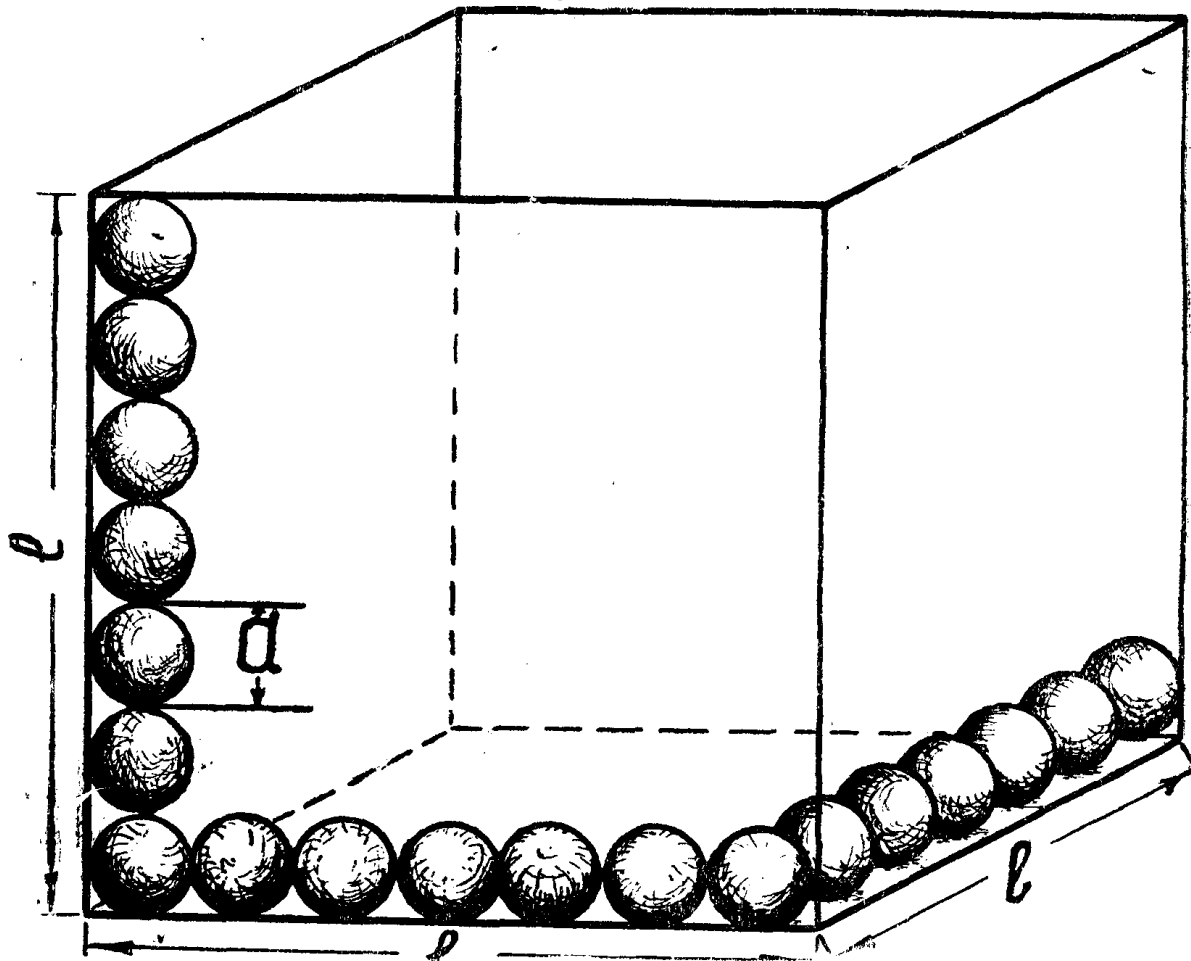
Наряду с прочностью единичных связей между отдельными гранулами, на механическую прочность слоя селитры будет также влиять количество этих связей. Чем выше эта величина, тем больше механическая прочность слоя и тем выше его слеживаемость, а при соответствующих условиях и слежалость селитры.

Количество единичных связей будет зависеть от характера упаковки, диаметра гранул и их гранулометрической однородности.

Если взять достаточно большой куб (фиг. 8) с ребром  $l$  и разместить в нём шарообразные гранулы одинакового диаметра  $d$  по принципу неплотной упаковки, при которой свободное межгранульное пространство

равно 47,6%, и каждый шар, за исключением расположенных на гранях, будет иметь 6 точек соприкосновения с другими шарами-гранулами, то [5] число гранул в кубе ( $n$ ) будет равно

$$n = \left( \frac{l}{d} \right)^3. \quad (32)$$



Фиг. 8

Учитывая то, что одна связь образуется при соприкосновении двух гранул, число единичных связей ( $K_1$ ) в данном объеме составит

$$K_1 = 3 \cdot n = 3 \left( \frac{l}{d} \right)^3. \quad (33)$$

Однако действительное число единичных связей, сопротивляющихся деформациям разрыва или сжатия по плоскости, параллельной одной из граней куба, будет меньше и составит

$$K_2 = \left( \frac{l}{d} \right)^2. \quad (34)$$

При плотной упаковке, когда каждый шар имеет 12 точек соприкосновения с другими шарами по плоскостям ромбического додекаэдра и свободное пространство между гранулами равно 26,2%, количество гранул в кубе с ребром  $l$  будет в 1,41 раза больше, т. е.

$$n' = 1,41 \cdot \left( \frac{l}{d} \right)^3. \quad (35)$$

Общее же число единичных связей в том же объёме между отдельными гранулами составит

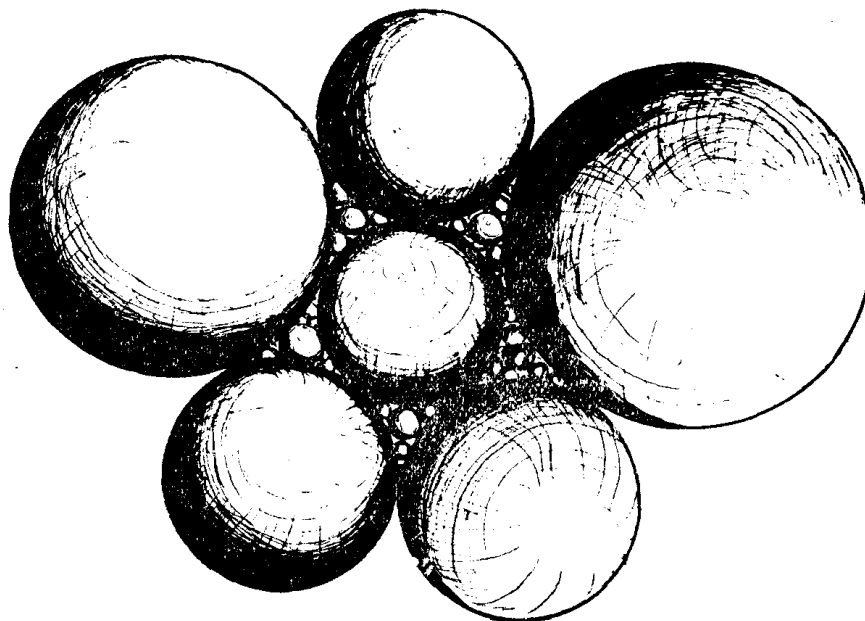
$$K_1' = 6. n' = 8,46 \left( \frac{l}{d} \right)^3. \quad (36)$$

Минимальное количество единичных связей, сопротивляющихся деформациям сжатия или разрыва по плоскости, параллельной одной из граней указанного куба, будет равно

$$K_2' = 6.1,41 \left( \frac{l}{d} \right)^2 = 8,46 \left( \frac{l}{d} \right)^2, \quad (37)$$

где 6 — количество единичных связей, сопротивляющихся сжатию или разрыву для одной гранулы.

Таким образом, из сопоставления уравнений (33), (34), (36), (37) видно, что при плотной упаковке, характерной для ромбического додекаэдра, количество единичных связей между гранулами в объёме куба с ребром  $l$  и количества этих связей, сопротивляющихся деформациям разрыва или сжатия, соответственно в  $\frac{16,9}{6} = 2,82$  и  $\frac{8,46}{1} = 8,46$  раза больше, чем это имеет место при неплотной упаковке. Следует ожидать, что и слеживаемость слоя селитры при плотной упаковке будет  $\sim$  в 2,8 раза выше слеживаемости при неплотной упаковке, если прочности единичных связей и



Фиг. 9

в том и другом случаях будут одинаковы. Практически плотная упаковка распределения гранул в мешках может возникать в результате утряски, поэтому для снижения слеживаемости следует ограничивать утряску мешков при их наполнении и транспорте.

Из приведённых уравнений также видно, что число единичных связей между гранулами в единице объёма обратно пропорционально кубу диаметра гранул [7], а число связей, сопротивляющихся деформациям разрыва и сжатия по одной из плоскостей куба, обратно пропорционально квадрату диаметра гранул.

Отсюда для снижения числа единичных связей между гранулами в

единице насыпного объёма и уменьшения слеживаемости желательно готовить селитру в виде более крупных гранул.

Положение со слеживаемостью ещё больше осложняется при неоднородном гранулометрическом составе гранул. В этом случае (фиг. 9), вследствие заполнения свободных пространств между крупными гранулами более мелкими, плотность упаковки будет выше, то же произойдёт с количеством единичных связей и прочностью слоя гранулированной селитры.

Таким образом, для уменьшения слеживаемости желательно получать селитру в виде гранул одного размера.

### **Влияние температуры на слеживаемость слоя гранулированной аммиачной селитры**

Прочность единичных связей между гранулами совершенно сухой аммиачной селитры будет определяться степенью развития поверхности физического контакта между отдельными соприкасающимися гранулами (упрочнение связей за счёт образования перемычек, возникающих при выпадении кристаллов из маточного раствора, здесь невозможно из-за отсутствия последнего). Ввиду сравнительно высокой механической жесткости горячих и холодных сухих гранул, по крайней мере, в области температур (70—20°) и невысоких внешних нагрузок, нельзя ожидать значительного развития поверхности контакта и прочности связи между отдельными гранулами при понижении температуры. По этой же причине фазовые изменения, связанные с переходом одних кристаллических форм селитры в другие, не могут существенно увеличить прочность единичных связей и вызвать слеживаемость слоя селитры при понижении температуры, как это наблюдали В. А. Клевке и Н. В. Цельм [8], несмотря на облегчённые условия переноса вещества от одной гранулы к другой и образования кристаллических спаек при разрушении одних кристаллических форм и возникновении других.

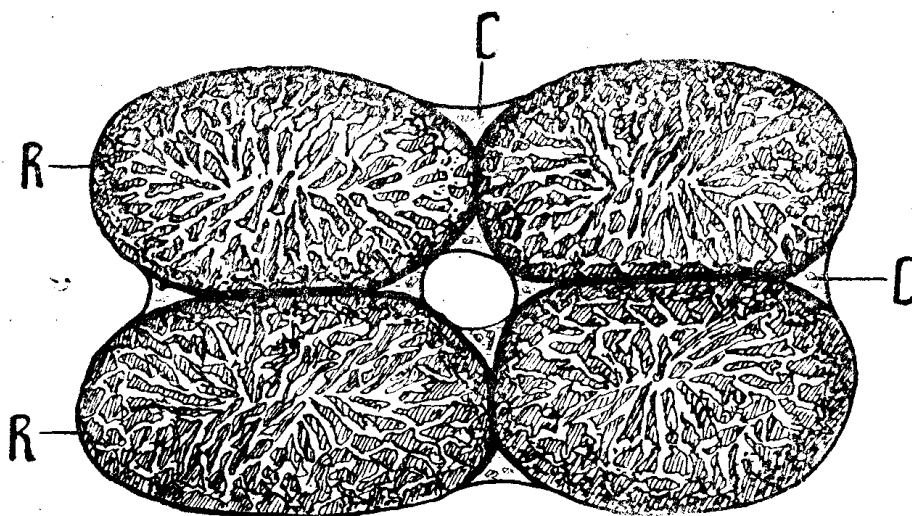
Картина резко меняется, если мы имеем дело с влажной гранулированной аммиачной селитрой.

Как известно, аммиачная селитра обладает исключительно высокой растворимостью в воде и ярко выраженной температурной зависимостью растворимости. Так, при загрузке селитры в мешки при температуре 60° и влажности 1% одна тонна её будет содержать 10 кг воды, в которой будет растворено 41,1 кг селитры. Если селитру охладить до 20°, то содержание  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в растворе уменьшится до 18,7 кг, и в твердую фазу выпадет 22,4 кг, что даёт значительное количество новых кристаллов. Как указывалось выше, при содержании влаги в селитре 0,8—1% маточный раствор размещён во внутренних порах гранул и внешняя поверхность их остается сухой. Поэтому при отсутствии внешней механической нагрузки и постоянстве давления окружающего газа охлаждение будет приводить к выделению кристаллов из маточного раствора во внутреннем пространстве гранул, что вызовет повышение их механической прочности, уменьшение пластичности и снижение слеживаемости в начальный период хранения, даже при последующем наложении внешней нагрузки.

Однако если производить охлаждение слоя влажной гранулированной селитры при наличии внешней нагрузки, то, вследствие более высокой пластичности, горячие влажные гранулы будут значительно деформироваться с возрастанием поверхности контактов и сокращением внутреннего свободного объёма и при достаточном давлении вытеснением части маточного раствора в межгранульное пространство (фиг. 10). При этом, вследствие понижения растворимости селитры при охлаждении, на внешней поверхности гранул в местах сосредоточения маточного раствора выпадут новые кристаллы, и вначале гладкая поверхность гранул покроется неровностями из вновь образованных кристаллов. Наибольшее сосредоточение

маточного раствора вследствие поверхностной митации жидкости будет происходить в местах соприкосновения гранул друг с другом. Здесь же в результате процесса кристаллообразования, вызванного охлаждением, возникнут более или менее прочные перемиčky, которые и обусловят некоторую механическую прочность слоя и потерю его сыпучести.

Чем выше влажность селитры и внешнее давление, при котором ведется охлаждение слоя гранул, тем значительнее их пластичность и деформация, тем больше поверхность контактов и межгранульное кристал-



Фиг. 10. Деформация влажных гранул  $R$  под влиянием внешней нагрузки и смачивание поверхности контактов маточным раствором  $C$ .

лообразование, тем прочнее возникающие между гранулами перемиčky и больше слёживаемость.

Учитывая пористую структуру гранул и значительное заполнение пор воздухом, значительное влияние на слёживаемость слоя при его охлаждении должно оказывать изменение барометрического давления. При падении барометрического давления газ, заключённый внутри гранулы, расширяясь, может выдавливать через поры часть маточного раствора в межгранульное пространство, что приведёт к смачиванию контактов между гранулами и последующему образованию перемиček и слёживаемости. Таким образом, падение барометрического давления будет усиливать отрицательные последствия механической деформации гранул. Повышение барометрического давления будет действовать в обратном направлении.

Появление маточного раствора на внешней поверхности гранул при их охлаждении возможно также в результате фазовых переходов одних кристаллических форм селитры в другие.

Фазовые переходы, связанные с коренной ломкой одних кристаллических решёток и образованием других, разрушают стенки находящихся вблизи поверхности гранул мельчайших резервуаров, возникших в результате захвата жидкости при кристаллизации, и тем самым облегчают митацию маточного раствора в зону контактов между гранулами.

Кроме этого, фазовые переходы при температурах  $125,6$  и  $32,3^\circ$  сопровождаются уменьшением объёма гранул ( $\sim 3,5\%$ ), что при сохранении постоянной пористости (см. табл. 1) может так же вызвать вытеснение вместе с воздухом части маточного раствора на внешнюю поверхность гранул.

Таким образом, фазовые переходы при указанных температурах могут вызвать проникновение маточного раствора в зону контактов с последу-

ющим образованием более или менее прочных кристаллических перемычек между гранулами при их охлаждении.

### Влияние гигроскопичности на слеживаемость слоя гранулированной аммиачной селитры

Как известно, насыщенные водные растворы аммиачной селитры имеют значительно меньшие упругости паров воды, чем чистая вода при одинаковых температурах. Поэтому при транспорте и хранении гранулированной аммиачной селитры в негерметичной таре она может как поглощать, так и отдавать влагу воздуху. Движущая сила сорбции или десорбции влаги будет равна разности давления водяного пара в воздухе и упругости водяного пара гранул при заданном влагосодержании и температуре. Численно эта величина равна ( $P_{H_2O} - P_{H_2O \text{ сорбц}}$ ). Теоретически достаточно ничтожно малого превосходства  $P_{H_2O}$  над  $P_{H_2O \text{ сорбц}}$ , чтобы при соответствующем количестве воздуха вся твёрдая аммиачная селитра перешла бы в раствор.

Выражая величины  $P_{H_2O}$  и  $P_{H_2O \text{ сорбц}}$  через относительную влажность воздуха и влажность, характерную для гигроскопической точки, а также рассматривая поглощение влаги из воздуха аммиачной селитрой как частный случай абсорбции газа жидкостью из среды инертного газа, Н. Е. Пестов [9] показал, что скорость поглощения водяного пара из воздуха определяется уравнением

$$Q = K(h_a - h), \quad (38)$$

где  $h_a$  и  $h$  — относительная влажность воздуха в процентах и влажность воздуха, характерная для гигроскопической точки,

$K$  — коэффициент скорости поглощения влаги,

$Q$  — количество влаги в граммах, поглощённое 1 см<sup>2</sup> поверхности селитры в 1 час.

Парциальное давление паров воды в воздухе и его относительная влажность изменяются в широких пределах и зависят от географического положения, времени года, времени суток и других метеорологических условий [9]. Поэтому при хранении аммиачной селитры даже при постоянной температуре в негерметичной таре всегда возможны процессы увлажнения и подсушивания селитры.

При положительном значении движущей силы сорбции ( $P_{H_2O} - P_{H_2O \text{ сорбц}}$ ) влага проникает в межгранульное пространство и затем в поры гранул и растворяет часть твёрдой селитры. При этом за счёт растворения ослабевают межкристалльные связи и увеличивается количество маточного раствора, гранулы становятся более пластичными и поэтому сильнее деформируются под влиянием внешней нагрузки. Как было показано выше, под влиянием механической деформации гранул, снижения барометрического давления, увеличения объёма воздуха в порах при некотором повышении температуры и фазовых переходах некоторых кристаллических форм в другие маточный раствор может попадать в межгранульные пространства и смачивать поверхности контактов между отдельными гранулами. При последующем процессе подсушки или понижении температуры, или при одновременном действии обоих указанных факторов образуются пересыщенные растворы с последующим выделением кристаллической фазы, с образованием прочных перемычек между гранулами и потерей сыпучести слоя. Многократное повторение процесса растворения и кристаллизации, обусловливаемое, в частности гигроскопичностью при наличии деформирующего влияния внешних нагрузок и других воздействий, может привести к полному разрушению гранул и образованию совершенно монолитного слоя аммиачной селитры с высокой механической прочностью и полной потерей сыпучести.

Возникшие в результате действия вышеперечисленных причин единичные связи между отдельными гранулами могут вызвать некоторую слежалость слоя. Некоторые практические методы измерения слежалости разработаны Н. Е. Пестовым [7], [9]. Мерой слежалости гранулированной селитры, как, впрочем, и других сыпучих материалов, следует считать энергию разрушения ( $U$ ) всех единичных связей, возникших между отдельными гранулами в единице насыпного объёма; она может быть выражена следующим уравнением:

$$U = \frac{1}{2} N \cdot n \cdot a, \quad (39)$$

где  $a$  — энергия, необходимая для разрушения одной единичной связи,

$N$  — общее количество гранул в единице насыпного объёма,

$n$  — число единичных связей, приходящихся на одну гранулу при данном типе упаковки,

$\frac{1}{2}$  — коэффициент, учитывающий то, что одна единичная связь образуется при соприкосновении двух гранул.

Если энергию, необходимую для разрушения всех единичных связей, подвести в виде энергии свободного падения и пренебречь затратой её на преодоление сопротивления воздуха, совершение пластических деформаций и других побочных процессов, то

$$U = \frac{1}{2} N \cdot n \cdot a = \gamma_{\text{нас}} \cdot h, \quad (40)$$

где  $\gamma_{\text{нас}}$  — насыпной объёмный вес гранулированной селитры,

$h$  — высота падения слежавшейся селитры.

Решая уравнение (40) относительно  $h$ , приняв во внимание, что вес одной гранулы равен

$$g_{\text{гр}} = \frac{\gamma_{\text{нас}}}{N} = \frac{1}{6} \pi \cdot d^3 \cdot \gamma_{\text{каж}},$$

получим

$$h = \frac{3 \cdot n \cdot a}{\pi \cdot d^3 \cdot \gamma_{\text{каж}}}. \quad (41)$$

Из уравнения (41) видно, что высота падения слежавшейся селитры ( $h$ ), необходимая для разрушения всех связей, возникших между гранулами единицы насыпного объёма, обратно пропорциональна кубу диаметра ( $d$ ) гранулы. Измерив экспериментально величину ( $h$ ) из уравнения (41), легко вычислить энергию, необходимую для разрушения одной связи.

В качестве показателя слежалости можно использовать высоту падения ( $h$ ) образца селитры, при которой разрушаются все единичные связи.

Если ограничить высоту падения образца слежавшейся селитры до некоторого практически удобного предела  $h_1$  то, измерив с помощью просеивания степень дробления селитры до гранул заданного диаметра, можно вычислить высоту, необходимую для разрушения всех связей между гранулами по следующему уравнению:

$$h = \frac{100 \cdot h_1}{c}, \quad (42)$$

где  $c$  — степень дробления образца селитры в процентах до гранул заданного диаметра при падении с высоты  $h_1$ .

## Методы борьбы со слеживаемостью гранулированной аммиачной селитры

Изложенные выше закономерности процесса слеживания гранулированной селитры позволяют рассмотреть степень совершенства отдельных способов борьбы с этим явлением и наметить программу дальнейших поисков в указанном направлении. При этом необходимо учитывать также вопросы взрывобезопасности аммиачной селитры, которые приобрели большое значение в связи с рядом случаев взрывов аммиачной селитры за границей [10].

Взрывоопасность и огнеопасность аммиачной селитры увеличиваются при наличии в ней органических соединений и, в особенности, нитросоединений. В этом случае при соответствующих условиях возможны самопроизвольные взрывы при производстве, транспорте и хранении селитры.

### Метод индивидуальной изоляции гранул

Метод заключается в индивидуальной изоляции каждой гранулы с помощью плёнки из гидрофобных органических веществ. Этот метод был предложен в 1933 г. И. Р. Кричевским, Л. Канторовичем и М. Бергаузом [11]. В качестве гидрофобного вещества был использован парафин в количестве 0,2% от веса селитры, что снижало скорость поглощения влаги из воздуха в 3—5 раз против чистой селитры.

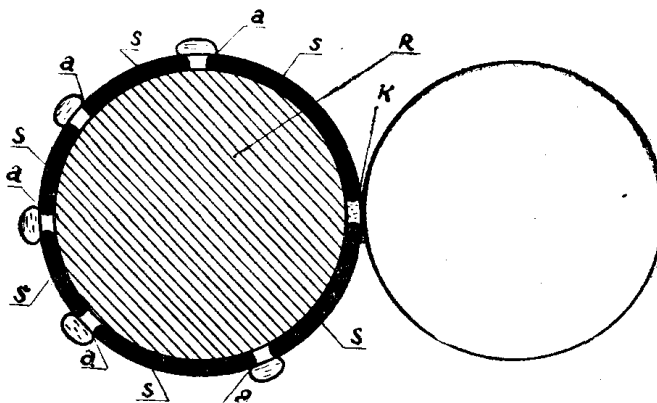
Однако в дальнейшем было установлено, что плёнка из чистого парафина, вследствие малой эластичности, не обладает достаточной прочностью, и поэтому в последующем были изучены в качестве покрытий как в чистом виде, так и в виде смесей с парафином другие органические гидрофобные вещества (вазелин, канифоль, битумы, смолы, полугудрон и др.) [12, 13, 1].

Хороших результатов добились Дубовицкий А. М. и Марголис Ф. Г. [14], используя в качестве гидрофобного вещества парафинистый мазут с примесью 25% чистого парафина. Для устранения слипания гранул, покрытых парафинистым мазутом, применялось припудривание тонкоизмельчёнными не растворимыми в воде неорганическими добавками (каолин, зола, апатитовая мука, известняк и др.) в количестве 2—3%. Получавшаяся эластичная прочная плёнка из парафинистого мазута в 2—2,5 раза снижала гигроскопичность гранулированной селитры и делала селитру практически неслеживающейся.

Как показали исследования Заболоцкого [15], в качестве гидрофобного покрытия можно с успехом применять парафинированное антраценовое масло.

Применяемые на практике методы покрытия не дают полной изоляции гранулы гидрофобной плёнкой, доказательством чего является сравнительно быстрое растворение таких гранул при их погружении в воду, а также их некоторая способность сорбировать влагу из воздуха. В этой связи механизм защитного действия гидрофобных покрытий состоит не только в том, что они разобщают непосредственный контакт между селитрой гранул, снижают скорость сорбции пара из воздуха и тем препятствуют появлению в гранулах больших количеств маточного раствора, но, что очень важно, эти гидрофобные покрытия препятствуют миграции маточного раствора от устьев пор  $a$  (фиг. 11) (если он под влиянием описанных выше процессов туда попал из внутреннего пространства гранул или образовался за счёт поглощения влаги из воздуха) по несмачиваемой поверхности ( $S$ ) в места контактов ( $K$ ). В результате этого не могут возникнуть прочные единичные связи между отдельными гранулами и значительная слеживаемость за счёт кристаллизации при последующем понижении температуры и подсушивании.

Описанный метод, получивший широкое применение на заводах в СССР и за границей, даёт возможность получать практически неслеживающуюся селитру при содержании в ней 0,4—1% органической добавки. Однако введение органических примесей, вследствие возможности протекания ряда реакций между ними, аммиачной селитрой и продуктами её разложения (напр.  $\text{HNO}_3$ ) с образованием новых взрывчатых и инициирующих взрыв веществ, может при соответствующих условиях повышать взрывоопасность и огнеопасность аммиачной селитры, поэтому этот метод борьбы со слеживаемостью нельзя рассматривать как решение проблемы.



Фиг. 11. Схема разреза гранулы, покрытой гидрофобной плёнкой.  $R$  — гранула,  $S$  — оболочка из гидрофобного материала,  $a$  — поры,  $K$  — место контакта двух гранул.

Наличие в селитре около 1% воды должно снижать опасность взрыва, так как тонкие плёнки воды будут гасить начавшуюся взрывную волну за счёт экранирования отдельных кристаллов аммиачной селитры и поглощения тепловой энергии на испарение. Однако эта защита не может считаться слишком надёжной, и поэтому необходима разработка других методов борьбы со слеживаемостью без применения органических добавок.

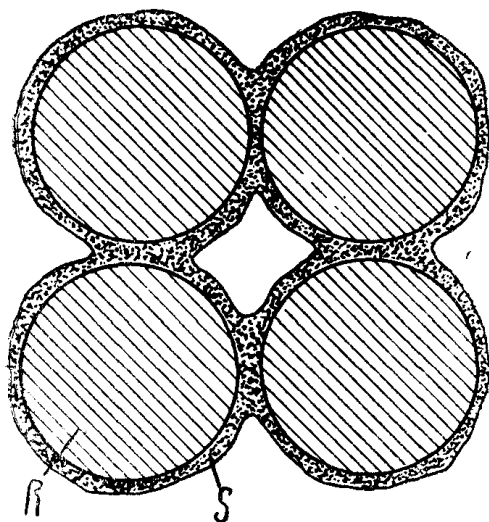
Метод индивидуальной изоляции дал бы особенно хорошие результаты, если бы удалось разработать надёжные гидрофобные покрытия для гранул из неорганического материала.

#### Метод разъединения гранул с помощью сыпучих материалов

Метод состоит в том, что гранулы смешиваются с некоторым количеством (2—5%) тонкораздробленных нерастворимых в воде материалов. При этом предполагалось, что порошкообразный материал, равномерно распределяясь в межгранульных пространствах, исключит контакт между отдельными гранулами и тем самым предотвратит слеживаемость гранулированной аммиачной селитры. В качестве таких припудривающих материалов были испробованы известняк, каолин, кизельгур, зола, фосфоритная мука и многие другие вещества, обладающие меньшей гигроскопичностью, чем аммиачная селитра.

Однако, как показали опыты С. И. Вольфовича, Р. Ремен и др. [16, 1, 2], в общем результаты получились отрицательные и в присутствии таких припудривающих материалов гигроскопичность и слеживаемость не уменьшались, а во многих случаях возрастали. С точки зрения рассмотренной нами пористой структуры гранул с обычным содержанием в них около 1% воды, даже при полном исключении попадания влаги из атмосферы, этого и следовало ожидать, так как под влиянием различных фак-

торов маточный раствор мог из внутренних пространств гранул поступать на периферию и смачивать не только внешнюю поверхность гранул, но и припудривающий слой, особенно в местах контакта гранул (фиг. 12). При хранении селитры в негерметичной таре смачивание припудривающего слоя может произойти за счёт вновь образованного маточного раствора



Фиг. 12. Схематичный разрез через гранулы, покрытые слоем припудривающей добавки. *R* — гранулы, *S* — припудривающий слой.

при сорбции влаги из воздуха. При последующем понижении температуры или подсушивании, или того и другого вместе из жидкой фазы выпадут кристаллы, которые прочно сцементируют гранулы и сыпучую прослойку в единый конгломерат с потерей сыпучести слоя.

Таким образом, этот метод не может достичь цели, если иметь дело с влажной аммиачной селитрой и ограничиться применением небольших количеств менее гигроскопичных, но хорошо смачиваемых припудривающих неорганических добавок.

Данный метод может иметь некоторые перспективы при применении тонкоизмельчённых несмачиваемых материалов.

### Метод групповой изоляции

Этот метод состоит в исключении влияния атмосферной влаги путём упа-

ковки гранулированной селитры во влагонепроницаемую тару. Можно ожидать, что он даст положительные результаты в смысле предотвращения слеживаемости лишь сухой аммиачной селитры, так как в этом случае, как было показано выше, отсутствие в гранулах маточного раствора и их высокая жёсткость предотвратят возникновение прочных единичных связей вследствие малой поверхности физического контакта и невозможности образования кристаллических перемычек из-за отсутствия маточного раствора.

В качестве такой тары в СССР и за границей стали применяться многослойные бумажные мешки с пропиткой отдельных слоёв битумом.

Однако если даже предположить полную герметичность таких мешков (что является сомнительным), то при загрузке в них горячей ( $\sim 60^\circ$ ) и влажной селитры ( $\sim 1\%$ ) всё равно процесс слеживания будет иметь место, так как эта тара не исключает влияния сжатия, температуры, барометрического давления и фазовых переходов. Под влиянием указанных факторов маточный раствор из внутреннего объёма гранул может попадать в межгранульное пространство и, мигрируя по поверхности гранул, будет скапливаться в зонах контактов между ними. Маточный раствор на поверхности гранул может также появиться в результате конденсации водяного пара из газовой фазы окружающей гранулы при понижении температуры. При последующем охлаждении выпадающие из раствора кристаллы создадут прочные перемычки между гранулами с потерей сыпучести слоя.

Практика подтвердила правильность изложенного. Селитра с содержанием  $0,8-1\%$  влаги, загруженная в многослойные бумажные мешки, сильно слеживается в течение нескольких суток.

### Метод сушки

Сушка аммиачной селитры, полученной грануляцией влажного плава, уменьшит количество жидкости в порах гранул, вызовет выпадение допол-

нительного количества кристаллов во внутреннем пространстве гранул и тем повысит механическую жесткость и снизит их пластичность. Совершенно сухая селитра, загруженная в герметичную тару, должна сохранять свойства сыпучести, так как при разумном ограничении внешней нагрузки образование прочных единичных связей между жесткими отдельными гранулами исключается вследствие малой поверхности физических контактов и отсутствия маточного раствора.

По тем же причинам горячая гранулированная селитра, загруженная в негерметичную тару, в первое время хранения также слёживаться практически не будет.

Однако сушка не уничтожает самих пор, составляющих внутренний свободный объём гранул, не исключает гигроскопичность селитры, и поэтому при длительном хранении в негерметичной таре, когда под влиянием атмосферной влаги в гранулах появится маточный раствор, возникнут условия для образования прочных единичных связей между гранулами, что неизбежно должно привести к потере сыпучести слоя—его слёживаемости.

### Комбинирование методов

Из всего вышеизложенного видно, что все вышеперечисленные методы имеют существенные недостатки и каждый из них в отдельности не даёт в руки совершенно надёжного средства для борьбы со слёживаемостью. Однако гораздо лучшие результаты можно получить, если одновременно использовать несколько методов.

Так, при одновременном использовании методов индивидуальной изоляции, групповой защиты и разъединения гранул с помощью сыпучих нерастворимых в воде материалов, даже при наличии пор в гидрофобных плёнках на гранулах и неполной герметичности тары (бумажные битуминизированные мешки), можно настолько затруднить образование прочных единичных связей между гранулами, что селитра практически не слёживается, даже если перед загрузкой она имела 0,8—1% влаги и загружалась в тару при температуре около 60°.

Это теперь в Советском Союзе достаточно надёжно подтверждено в результате научно-исследовательских работ и заводской практики [1].

К сожалению, пока большим недостатком этого комбинированного метода является введение в селитру для образования на гранулах гидрофобных плёнок около 0,5% органического вещества—парафинистого мазута, что, как было указано выше, неизбежно должно повышать горючесть и возможность взрывов аммиачной селитры. По нашему мнению, повышению горючести и взрывоопасности, при наличии в селитре органических веществ, особенно будет способствовать сушка селитры, так как в этом случае, ввиду отсутствия воды, будут облегчены процессы нитрования органических веществ образующейся в результате распада селитры более концентрированной азотной кислотой.

В свете изложенного возникает необходимость в разработке надёжных гидрофобных покрытий для гранул и герметичной тары из неорганического материала.

Положительные результаты в смысле предотвращения слёживаемости может дать одновременное применение методов сушки, групповой изоляции и охлаждения. Как было указано выше, совершенно сухая гранулированная селитра при загрузке в герметичную тару не должна слёживаться из-за невозможности создания прочных единичных связей. На практике получить селитру без влаги трудно, однако доведение её влагосодержания до 0,1—0,15% вполне возможно, и поэтому если такую подсушенную селитру перед загрузкой в тару охладить, то при хранении она слёживаться не должна. Однако, ввиду большой скорости сорбции влаги из воз-

духа, к герметичности тары для такой селитры должны предъявляться особенно высокие требования, так как в противном случае поглощаемая из воздуха влага при влиянии других факторов неизбежно вызовет слеживаемость. Применяемые в настоящее время на практике многослойные бумажные мешки с битуминизированными слоями едва ли могут соответствовать указанным требованиям, и поэтому метод можно применить, если удастся разработать дешёвую, но вполне герметичную тару.

### Метод водоотнимающих добавок

Для исключения образования значительных количеств жидкости в гранулах, что, как было показано выше, вследствие низкой пластичности гранул и невозможности появления на их поверхности маточного раствора, сделает невозможным возникновение между ними прочных единичных связей, целесообразно в плав селитры перед его грануляцией вводить водоотнимающие неорганические добавки.

В качестве таких добавок можно использовать: 1) твёрдые вещества, нерастворимые в маточном растворе и 2) растворимые неорганические соли, способные давать кристаллогидраты.

К первой группе веществ можно, например, отнести обожжённый гипс, способный присоединять 2 молекулы воды с образованием твёрдого кристаллогидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Одним из условий надёжности действия подобных твёрдых добавок является высокая степень их диспергирования (близкая к аналогичной величине цемента), обеспечивающая равномерное распределение добавок в грануле, большую полноту использования добавок и высокую скорость поглощения ими влаги из маточного раствора.

Нагретую до температуры плава тонкоизмельчённую добавку следует вводить в плав перед грануляцией. Технически равномерную подачу твёрдых добавок можно легко осуществить, например, с помощью небольшого шнекового питателя, присоединённого к участку трубы, подводящей плав к разбрызгивающей корзине. Равномерность распределения добавки в плаве осуществляется за счёт интенсивного перемешивания плава в самой корзине при её вращении или одновременного действия корзины и простого смесителя пропеллерного типа.

Ко второй группе водоотнимающих добавок следует отнести также растворимые неорганические соли, способные давать кристаллогидраты, как, например,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , неорганические соли с другими анионами и катионами (включая смеси солей), способные присоединять значительные количества кристаллизационной воды.

Указанные вещества возможно вводить либо в измельченном виде непосредственно в плав после выпарки, либо в виде раствора в разные точки производственной технологической схемы, начиная с отделения нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

Введённые в плав аммиачной селитры растворимая соль или смесь солей будут при охлаждении полученных гранул переходить из раствора в твёрдую фазу с образованием твёрдых кристаллогидратов за счёт извлечения из маточного раствора имеющейся влаги с благоприятными последствиями в смысле уменьшения слеживаемости.

Как нерастворимые, так и растворимые в воде добавки должны обладать:

1) способностью образовывать кристаллогидраты за счёт извлечения воды из маточного раствора аммиачной селитры при температурных условиях производства;

2) сравнительно высокой скоростью образования кристаллогидратов, что позволит исключить наличие жидкости в горячих гранулах и их слеживаемость;

- 3) относительно высоким влагопоглощением на весовую единицу добавки;
- 4) невысокой гигроскопичностью, во избежание быстрого поглощения влаги из атмосферы при хранении селитры;
- 5) низкой коррозионной способностью аппаратуры;
- 6) дешевизной и доступностью.

Они не должны снижать агротехнические свойства и повышать взрывоопасность и огнеопасность аммиачной селитры.

Стехиометрическое содержание добавки, необходимое для поглощения всей воды в селитре, можно вычислить по следующему уравнению:

$$a = \frac{100}{1 + 100 \frac{n \cdot M_{H_2O}}{M_{доб.} \cdot x}}, \quad (43)$$

где  $a$  — содержание сухой добавки в весовых процентах;

$n$  — количество молей воды, поглощаемое одним молем добавки для образования кристаллогидратов;

$M_{H_2O}$  и  $M_{доб.}$  — молекулярные веса соответственно воды и добавки;

$x$  — содержание воды в гранулах в весовых процентах.

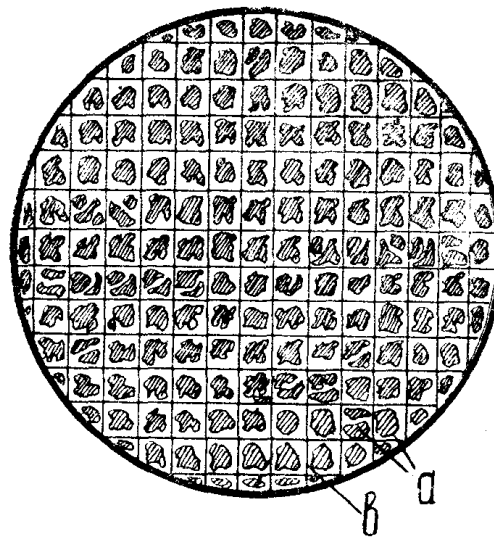
Рассчитанное количество добавки по уравнению (43), если механизм её действия будет ограничен лишь явлением кристаллообразования, следует увеличить для связывания той влаги, которая будет поглощаться в результате гигроскопичности из воздуха при хранении селитры.

Этот метод может дать особо хорошие результаты, если его сочетать с методом групповой изоляции.

#### Метод жесткого каркаса

Метод состоит в создании в гранулах жесткого каркаса путём образования ячеистой внутренней структуры с помощью введения в плав селитры некоторых твёрдых пылевидных неорганических добавок и солей. В идеальном случае каждый кристалл или группа кристаллов в грануле аммиачной селитры будет заключена в ячейку из веществ нерастворимых или менее растворимых, чем аммиачная селитра (фиг. 13). Наличие внутренней ячеистой структуры, наличие каркаса создаст большую механическую прочность и меньшую пластичность отдельных гранул и значительно замедлит миграцию влаги из внутренних областей гранул в межгранульные пространства и влагообмен с атмосферой.

Невозможность создания прочных единичных связей между отдельными гранулами вследствие низкой пластичности и малого развития поверхности физического контакта под влиянием внешних механических нагрузок и отсутствие маточного раствора в межгранульных пространствах должно привести к резкому уменьшению слеживаемости или, может быть, полному её отсутствию даже при укупорке в мешки горячей селитры.



Фиг. 13. Схематичный разрез гранулы, имеющей внутренний каркас: а — кристаллы или группы кристаллов аммиачной селитры, б — стенки каркаса.

Для создания каркаса и ячеистой структуры можно использовать как твёрдые неорганические вещества в пылевидном состоянии, так и соли в растворённом виде. Наибольших результатов следует ожидать от веществ, способных в результате взаимодействия с водными растворами аммиачной селитры давать весьма развитые коллоидные системы. К числу этих веществ следует отнести соединения алюминия, железа, кремния, магния, а также ряд пылевидных продуктов, таких, как цементы, фосфоритная мука, апатиты, огарки колчеданных печей, размолотые дуниты и др.

### Метод снижения растворимости аммиачной селитры

Как было показано выше, одним из важнейших свойств аммиачной селитры, обуславливающим слёживаемость, является высокая растворимость селитры в воде, что при попадании маточного раствора в межгранульные пространства и понижении температуры приводит к образованию прочных кристаллических перемычек между отдельными гранулами и потере сыпучести слоя.

Если бы удалось каким-либо способом снизить растворимость селитры в воде, то это привело бы к невозможности образования прочных кристаллических перемычек между гранулами и невозможности высокой слёживаемости селитры.

Из теории растворов известно [17], что введение в раствор основной соли других солей может изменять её растворимость. Введение в раствор солей с общими ионами снижает растворимость основной соли. Исходя из этого, можно ожидать благоприятного влияния на снижение растворимости и слёживаемости аммиачной селитры прежде всего азотнокислых солей.

Как показали Ф. Г. Марголис, А. М. Дубовицкий и Г. В. Глазова [18], введение в аммиачную селитру, содержащую 1% влаги, 1%  $Mg(NO_3)_2$  в 2,7 раза понижает выделение кристаллов из маточного раствора при одновременном резком снижении слёживаемости селитры. Подобного действия надо ожидать и от ряда других растворимых в воде солей и их смесей.

Описанный метод может дать особенно положительные результаты, если его сочетать с методом групповой изоляции, ограничивающим или полностью исключающим влагообмен с атмосферой.

Методы водоотнимающих добавок, жесткого каркаса и снижения растворимости предполагают введение в плав селитры твёрдых и растворённых неорганических добавок, тесно связанных друг с другом, так как иногда та или иная неорганическая добавка может вызвать снижение слёживаемости гранулированной селитры путем одновременного действия по двум или трём описанным путям. В особенности этого следует ожидать, когда в селитру вводят добавку из нескольких неорганических солей или сложных веществ (например, фосфоритная мука, доломиты, апатит, дуниты и ряд других веществ), способных в результате химического воздействия с азотной кислотой или с селитрой дать ряд новых химических соединений (двойные соли, комплексные соединения) с различным механизмом воздействия на слёживаемость.

Тем не менее, несмотря на возможность действия добавок по различным механизмам, при разработке практических методов борьбы со слёживаемостью целесообразно подбирать добавки, руководствуясь требованиями описанных методов, так как это сократит трудоёмкий путь экспериментальных поисков.

### Выводы

1. Проблема получения неслёживающейся и взрывобезопасной гранулированной аммиачной селитры имеет большое значение. Решение проблемы повысит эффективность азотных удобрений и облегчит труд колхозов и совхозов.

2. В настоящей работе показано, что образующиеся гранулы при падении капель плава в воздухе обязательно должны обладать пористой структурой.

3. Впервые выведены уравнения, с помощью которых можно вычислить степень заполнения гранул кристаллами, маточным раствором и воздухом в широком интервале температур. Выведены уравнения для вычисления пористости гранул, их кажущегося удельного веса и насыпного объемного веса. Результаты вычислений согласуются с опытными данными.

4. В работе рассмотрен механизм слёживания гранул в слое и выяснено влияние внешней нагрузки, начальной влажности, характера упаковки, диаметра гранул, гранулометрического состава, температуры, барометрического давления, фазовых переходов и гигроскопичности.

5. Дана классификация методов борьбы со слёживаемостью и оценена степень их эффективности.

6. Предложены новые методы борьбы со слёживаемостью путём стабилизации внутренней структуры гранул посредством введения водоотнимающих веществ, путём создания жёсткого каркаса с образованием ячеистой структуры, а также оценены положительные качества метода снижения слёживаемости путём уменьшения растворимости селитры.

Указанная работа освещает путь экспериментальных поисков в области получения неслёживающейся аммиачной селитры, без применения органических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дубовицкий и Я. И. Кильман. Технология аммиачной селитры, Госхимиздат, 1949.
2. С. И. Вольфович, А. М. Дубовицкий, Н. И. Крючков, В. И. Орлов и Н. Е. Пестов. Технология азотных удобрений, ОНТИ, 1935.
3. Gmelin-Kraut's. Handbuch der anorg. Chem., Vol. Ammonium, 103.
4. С. И. Вольфович и Т. В. Глазова. Изв. АН СССР. Отдел хим. наук, 4, 314. 1943.
5. М. М. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 293. 1935.
6. W. Ross, J. Jee, S. Hendrieks. Jnd. Eng. Chem., 37, 11, 1079, 1945.
7. Н. Е. Пестов. Журн. Хим. пром., 11, 33, 1940.
8. В. А. Клевке и Н. К. Цельм, Хим. пром., 5, 11, 1947.
9. Н. Е. Пестов. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. Изд. АН СССР, М.—Л. 1947.
10. В. А. Клевке и Д. Ю. Гамбург. Хим. пром., 7, 22, 1950.
11. И. Р. Кричевский, Л. Кантарович и М. Бергауз. Жур. хим. пром., 7, 41, 1933.
12. W. Ross, D. Adams, J. Jee и C. Whittaker. Jnd. Eng. Chem., 36, 12, 1088, 1944.
13. P. Miller, G. Lenaeus, W. Saeman и M. Dokken. Jnd. Eng. Chem. 38, 7, 709. 1946.
14. А. М. Дубовицкий и Ф. Г. Марголис. Хим. пром., 5, 8, 1947.
15. Т. В. Заболоцкий. Жур. прикл. хим., 23, 11, 1127, 1950.
16. С. И. Вольфович и Р. Ремен. Гигроскопичность азотнокислого аммония и его смесей, 1927.
17. А. В. Раковский. Введение в физическую химию, ГОНТИ, 1938.
18. Ф. Г. Марголис, А. М. Дубовицкий и Г. П. Глазова. Хим. пром. 5, 138, 1951.