

УДК 549.6:549.086:631.811:631.812
DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4367
Шифр специальности ВАК: 06.01.00

Гранулирование нанокompозитов на основе глауконита и мочевины: связующие материалы и характеристика активированных минеральных удобрений

П.Н. Максимов, В.Ю. Локтева, В.А. Кутугин, М.А. Рудмин✉

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ rudminma@tpu.ru

Аннотация

Актуальность. Актуальность исследования в области создания удобрений контролируемого действия и их гранулирования находится в центре внимания сельского хозяйства и экологии. С учетом растущего мирового населения и увеличения потребности в продовольствии сельское хозяйство сталкивается с вызовом эффективного управления ресурсами и повышения урожайности. В этом контексте экологически безопасные и простые в получении и применении удобрения становятся ключевым элементом устойчивого развития агрохозяйств. **Целью** работы является изучение полного цикла создания гранулированных удобрений на основе новых материалов, включающего агрегирование минеральных частиц различными связующими растворами и механохимическую активацию изначальных смесей из глауконита и мочевины. В качестве «контейнерного» материала использовался калийсодержащий глинистый минерал – глауконит Каринского месторождения (Россия). Добавочным (питательным) компонентом для удобрений выступала мочевины, содержащая до 46 мас. % азота. При механохимической активации были стабильными следующие параметры: соотношение минерал:мочевина и тип истирания. Растворы с различными концентрациями азота использовались как связующие вещества при грануляции. **Методика** исследования характеристик результирующих нанокompозитов включала гранулометрический анализ, рентгенодифракционный анализ, сканирующую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию. **Результаты.** Были изучены преимущества различных вариантов гранулирования механохимически активированных композитов. Был произведен полный цикл создания гранулированных удобрений контролируемого действия. Среднее содержание азота в частицах глауконита достигает 5,5 вес. %. Размерность гранул зависит от содержания гель-концентрата карбамида в связующем веществе. Максимальная прочность и соразмерность гранул достигается при использовании связующего вещества, на 100 % состоящего из гель-концентрата карбамида. Определение оптимального содержания гель-концентрата в связующем веществе, применяемого при гранулировании, играет ключевую роль для получения прочных гранул удобрения.

Ключевые слова: Глауконит, удобрения контролируемого действия, гранулирование, связующее вещество, механохимическая активация, мочевины.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-1825.2022.1.5.

Для цитирования: Гранулирование нанокompозитов на основе глауконита и мочевины: связующие материалы и характеристика активированных минеральных удобрений / П.Н. Максимов, В.Ю. Локтева, В.А. Кутугин, М.А. Рудмин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 12. – С. 171–179. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4367

UDC 549.6:549.086:631.811:631.812
DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4367

Granulation of nanocomposites based on glauconite and urea: binding materials and characterization of activated mineral fertilisers

P.N. Maximov, V.Y. Lokteva, V.A. Kutugin, M.A. Rudmin✉

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ rudminma@tpu.ru

Abstract

Relevance. Development of controlled release fertilisers and their granulation is at the forefront of agriculture and environment. With growing world population and increasing food demand, agriculture faces the challenge of efficient resource management and increased crop yields. In this environmentally friendly and easy to obtain and use fertilisers become a key element for sustainable development of agribusinesses. **Aim.** To study the complete cycle of creation of granular fertilisers based on new materials, including aggregation of mineral particles with different binding solutions and mechanochemical activation of initial mixtures of glauconite and urea. Potassium-containing clay mineral – glauconite of Karinskiy deposit (Russia) was used as a "container" material. Urea containing up to 46 wt % of nitrogen was used as an additive (nutrient) component for fertilisers. The following parameters were stable during mechanochemical preparation: mineral/urea ratio and abrasion type. Solutions with different nitrogen concentrations were used as binders during granulation. The methodology for investigating the characteristics of the resulting nanocomposites included particle size analysis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and FTIR spectrometer. **Results.** The advantages of different granulation options for mechanochemically activated composites were investigated. The authors have produced a full cycle of controlled-release granular fertiliser. The average nitrogen content in glauconite particles reaches 5.5 wt %. The granule size depends on the content of urea gel concentrate in the binder. The maximum strength and proportionality of granules are achieved, when using a binder consisting of 100% urea gel concentrate. Determination of the optimal content of gel concentrate in the binder used in granulation plays a key role in obtaining strong fertiliser granules.

Keywords: Glauconite, controlled-release fertilisers, granulation, binder, mechanochemical activation, urea.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge the financial support provided by grant of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists no. MK-1825.2022.1.5.

For citation: Maximov P.N., Lokteva V.Yu., Kutugin V.A., Rudmin M.A. Granulation of nanocomposites based on glauconite and urea: binding materials and characterization of activated mineral fertilisers. *Bulletin of the Tomsk polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 12, pp. 171–179. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4367

Введение

Гранулирование минеральных удобрений играет важную роль в сельском хозяйстве, обеспечивая их эффективное применение для растений [1–5]. Создание функциональных оболочек гранул может способствовать повышению урожайности и качества сельскохозяйственных культур и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Процесс гранулирования удобрений позволяет упростить условия их хранения, транспортировки и внесения, а также обеспечить более равномерное и контролируемое высвобождение питательных веществ в почву. Гранулы также обладают лучшей устойчивостью к внешнему воздействию (вымывание, сухая деструкция), что предотвращает их разрушение и потерю питательных веществ. Гранулирование может быть выполнено различными методами, такими

как механическое и жидкостное гранулирование, экструзия [6]. При механическом гранулировании сырой материал подвергается воздействию механических сил, таких как сжатие и измельчение. Экструзия основана на применении высокого давления и силы формования для превращения сырой массы в гранулы. Жидкостное гранулирование включает смешивание сырого материала с жидкостью и последующее формирование гранул без применения высоких температур. Преимуществом последнего является гранулирование без термообработки, это позволяет минимизировать вероятность образования излишне устойчивых фаз в результате химической реакции между подаваемой жидкостью и удобрением. Это особенно важно для удобрений, содержащих чувствительные к теплу или реактивные компоненты, в частности азотные вещества.

В данной работе изучается получение удобрения пролонгированного действия на основе смесей из глауконита (глинистого минерала) и мочевины. Глауконит выступает в двойной роли – ингибитор высвобождения азотных соединений и источник обменного калия как дополнительного макронутриента для растений [7–11]. В целом глауконит не является типичным минералом для гранулирования, однако существуют ряд работ по гранулированию цеолита, фосфогипса и сульфогипса [5, 6, 12, 13]. Основная цель гранулирования активированного глауконита заключается в достижении оптимальной формы, размера и структуры гранул, чтобы обеспечить эффективное внесение удобрения на пахотный слой почвы, а также для улучшения хранения подобных удобрений [1, 4, 12, 14]. Кроме того, гранулирование позволяет контролировать высвобождение питательных веществ в течение определенного периода времени, что способствует более равномерному и длительному питанию растений [14].

Материалы и методы

Минеральная основа

и питательный компонент

В данном исследовании в качестве исходного глауконитового концентрата использовалось сырьё Каринского месторождения (Россия). Используемый материал состоит примерно на 85 % из глауконита и на 15 % из кварца и полевых шпатов. В качестве питательного компонента использовалась мочевины в твердом виде с содержанием азота около 46 вес. %.

Механохимическая активация

Сущность механохимической активации состоит в обработке глауконита и мочевины в кольцевой мельнице (Rocklab) в течение 30 мин. Соотношение массового содержания глауконита и мочевины было 80 и 20 вес. %, соответственно. В результате механохимической активации был получен мелкодисперсный материал (активированный нанокompозит).

Метод гранулирования нанокompозита

Гранулирование проходило жидкостным методом на высокоскоростном смесителе-грануляторе лопастного типа. В проведенных экспериментах в качестве связующего вещества использовались различные растворы с добавлением гель-концентрата карбамида: (I) 100 % вода, (II) вода с 50 % карбамида и (III) карбамидный гель-концентрат. Полученные нанокompозиты именовались Gk80N20rm30W100, Gk80N20rm30W50N50 и Gk80N20rm30N100, соответственно. Содержание общего азота в гель-концентрате карбамида составляло 16 %.

Характеристика нанокompозитов

Характеристика изготавливаемых минеральных продуктов производилась на основе следующих методов: инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгенодифракционный анализ (РДА), сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС), гранулометрический анализ.

Микроструктурные характеристики и химический состав нанокompозитов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Vega 3 SBU, оснащенного детектором для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа OXFORD X-Max 50. Параметры СЭМ съёмки были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, интенсивность тока зонда в пределах 5...12 нА, фокусное расстояние 5...15 мм, режим полного вакуума.

Определение валового качественного минерального состава и межплоскостных расстояний выполнялось методом РДА. Диаграммы записывались на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu K α аноде при 40 кВ и 30 мА. Съёмка проводилась в диапазоне 3...65° по шкале 2-theta со скоростью 1° в минуту с шагом 0,02°.

Для идентификации функциональных групп химической связи в полученных нанокompозитах использовался ИК-спектроскопия (Shimadzu FTIR 8400S, Киото, Япония) с терморегулируемым высокочувствительным детектором (DLATGS) из гранул KBr с разрешением 4 1/см. ИК-спектры были получены в диапазоне 4000...400 1/см.

Определение гранулометрического состава гранулированных продуктов было выполнено ситовым анализом. Использовались сита размерностью – 4+2, –2+1, –1 мм.

Результаты

Структурные характеристики активированных нанокompозитов

Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов демонстрируют характерные базальные рефлексы глауконита, кварца, альбита и мочевины. В отличие от исходного глауконита в нанокompозитах в области малых углов 2-theta проявляется смещение первого базального рефлекса (001) до 17 Å (рис. 1), связанное с расширением межплоскостного расстояния глауконита. Адсорбированная мочевины в нанокompозитах характеризуется базальными рефлексами при 3,1, 3,7 и 4,0 Å.

ИК-спектры нанокompозитов (рис. 2) отличаются областями деформационных колебаний, отвечающих за $\delta(\text{Si-O-Si})$ и $\delta(\text{Si-O-Fe})$, и характеризуются пиками 467 и 495 1/см, соответственно. Область деформационных и симметричных (валентных) колебаний характеризуется пиками 1016...1018 и 669...795 1/см, отвечающими за $\nu(\text{Si-O})$ и $\delta(\text{Si-O})$ колебания. В пике, отвечающем за $\nu(\text{Si-O})$, появля-

ется плечо со слабой интенсивностью при 1155 1/см, вероятно, характеризующее NH_2 . Пики при 1456...1670 1/см характеризуют адсорбированные азотные соединения, такие как NH_4^+ , NH_2 , NH . В области высоких частот пики при 3345 и 3447 1/см указывают на наличие NH и NH_2 , соответ-

ственно (рис. 2). Отличительной особенностью гранулированных образцов является отсутствие деформационных колебаний гидроокисла с трёхвалентным железом ($\text{Fe}^{3+}\text{-OH-Fe}^{3+}$) в октаэдрической позиции, подтверждающих исходный состав глауконита.

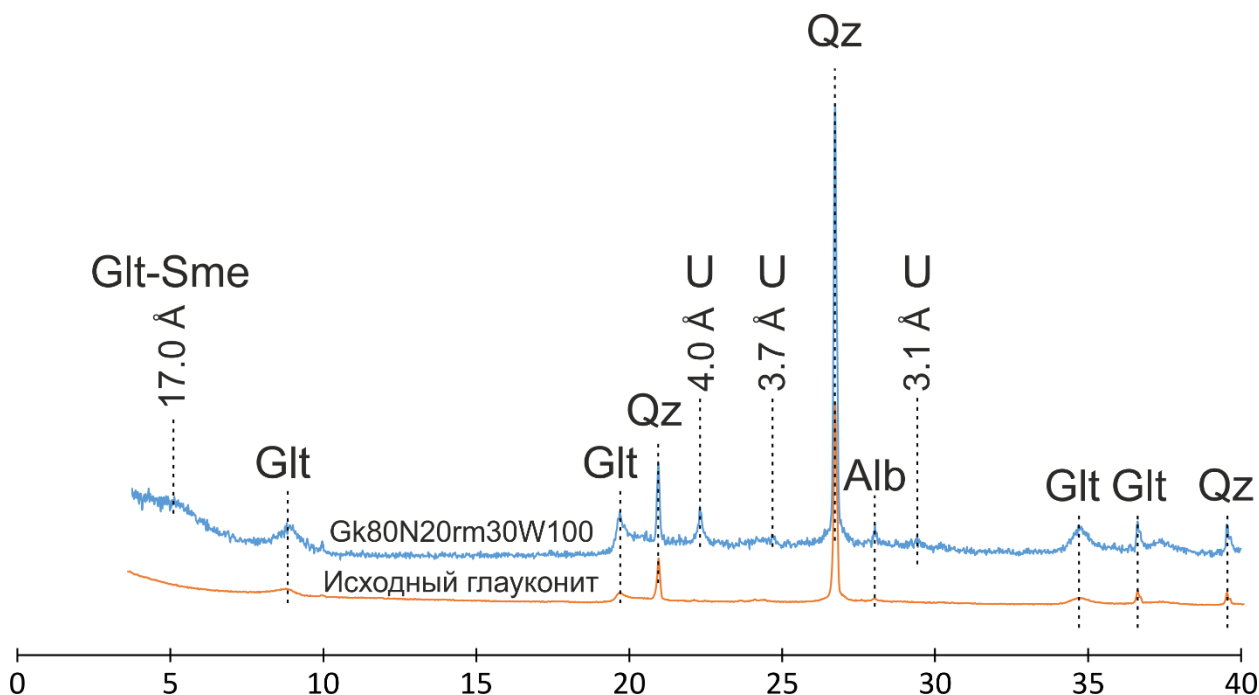


Рис. 1. Характеристические рентгеновские дифрактограммы исходного глауконита и нанокompозита Gk80N20rm30W100. Glt – глауконит; Qz – кварц; Alb – альбит; U – мочеви́на

Fig. 1. X-ray patterns of initial glauconite and nanocomposite Gk80N20rm30W100. Glt – glauconite; Qz – quartz; Alb – albite; U – urea

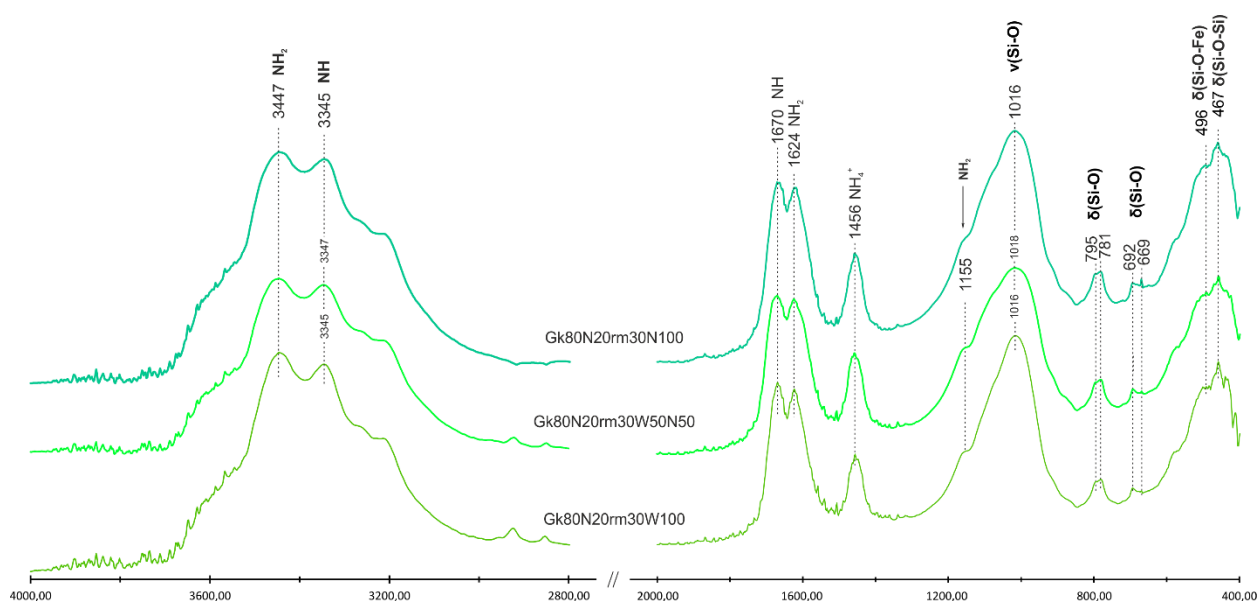


Рис. 2. ИК-спектры с интерпретацией гранулированных нанокompозитов

Fig. 2. IR-spectra of granulated nanocomposites

Внутренняя морфология и состав гранул нанокompозитов

После опытов гранулирования наблюдается тонкий слой, содержащий азот (плёнка мочевины), на поверхности минеральных частиц. При использовании водного связующего вещества на гранулах прослеживаются лишь реликты мочевины, после механохимической активации (рис. 3, А). При этом с увеличением концентрации карбамида в связующем веществе наблюдается полное покрытие гранул пленкой мочевины (рис. 3, Б, В). Максимальная толщина пленки мочевины достигает 50...60 мкм в гранулах нанокompозита Gko80N20rm30N100 (рис. 3, В).

По данным локального энергодисперсионного анализа, полученные нанокompозиты отличаются повышенным содержанием азота на поверхности элементарных микрочастиц, так называемых микроочешуек или ультрамикроягрегатов (рис. 4). Среднее содержание азота на поверхности микроочешуек нанокompозитов Gk80N20rm30W100, Gk80N20rm30W50N50 и Gk80N20rm30N100 составляет 4,7, 5,5 и 5,3 вес. %, соответственно. При этом среднее содержание калия в нанокompозитах остается стабильным на уровне 3...4 вес. % (рис. 4).

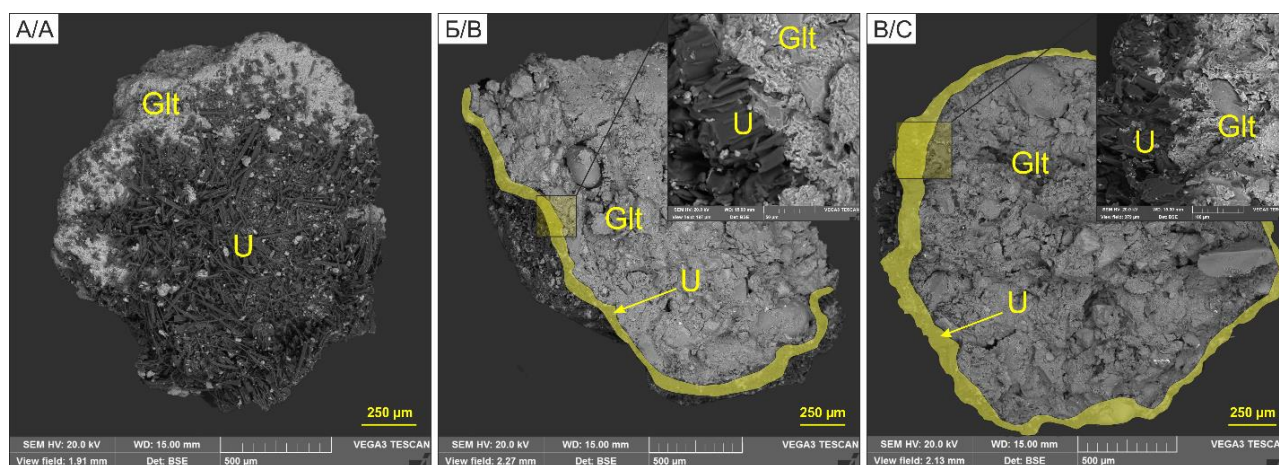


Рис. 3. СЭМ-снимки полученных гранул нанокompозитов: (А) Gko80N20rm30W100; (Б) Gko80N20rm30W50N50; (В) Gko80N20rm30N100. Желтым помечен слой мочевины (покрытие). Glt – глауконит; U – мочевина

Fig. 3. SEM images of the obtained nanocomposite granules: (A) Gko80N20rm30W100; (B) Gko80N20rm30W50N50; (C) Gko80N20rm30N100. The urea layer (coating) is labeled in yellow. Glt – glauconite; U – urea

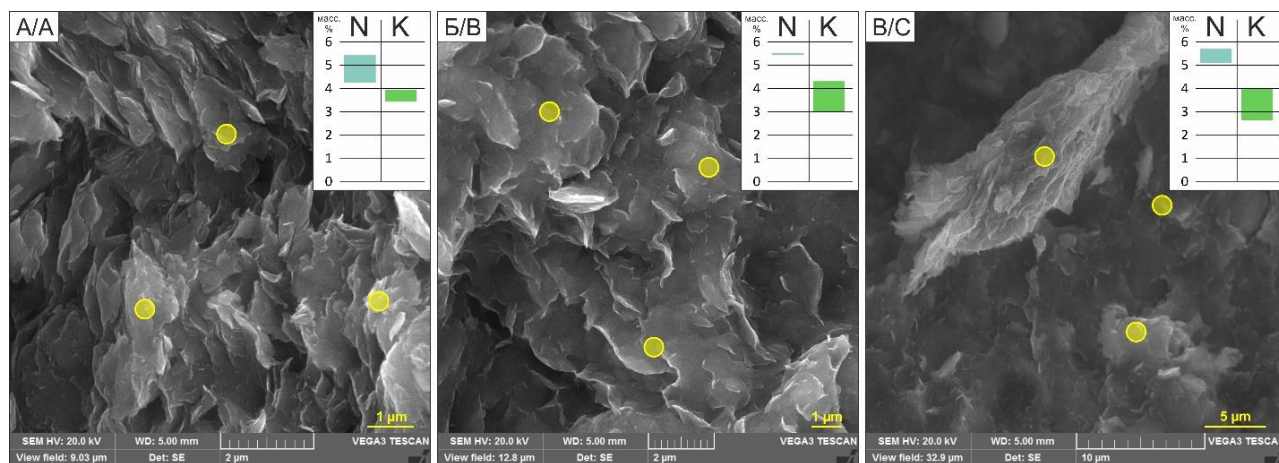


Рис. 4. СЭМ-снимки нанокompозитов с данными ЭДС анализа: (А) Gko80N20rm30W100; (Б) Gko80N20rm30W50N50; (В) Gko80N20rm30N100. Области локального энергодисперсионного анализа показаны желтыми кругами. В правом верхнем углу – соотношения азота и калия по данным ЭДС

Fig. 4. SEM images of nanocomposites with EDS analysis data: (A) Gko80N20rm30W100; (B) Gko80N20rm30W50N50; (C) Gko80N20rm30N100. Areas of local energy dispersive analysis are shown by yellow circles. Nitrogen and potassium ratios from EDS data are in the upper right corner

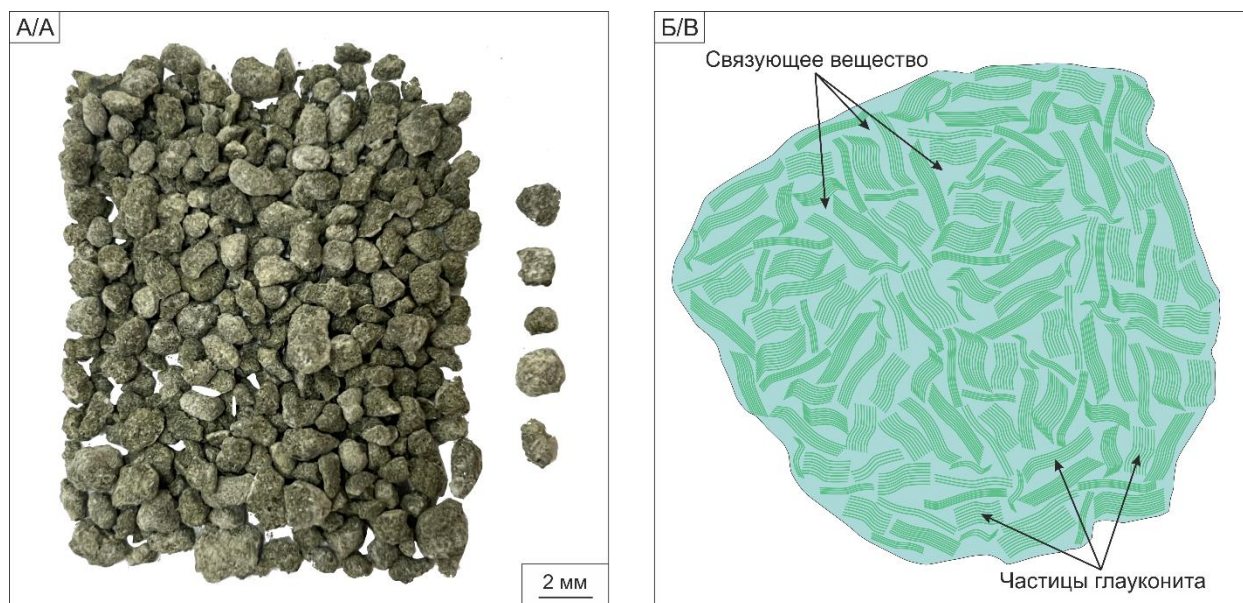


Рис. 5. Гранулированное удобрение (А) и схематическая иллюстрация строения гранулы (Б)
Fig. 5. Granular fertiliser (A) and schematic illustration of granule structure (B)

Таблица. Массовые доли гранул (вес. %) нанокмпозитов по фракциям: -4+2; -2+1; -1
Table. Mass fractions of granules (wt %) of nanocomposites by fractions: -4+2; -2+1; -1

Размерность фракции, мм Fraction size, mm	Gko80N20rm30W100	Gko80N20rm30W50N50	Gko80N20rm30N100
-4+2	35,8	40,7	38,1
-2+1	30,6	29,8	41,2
-1	33,6	29,5	20,7

Морфологические характеристики гранул нанокмпозитов

Вне зависимости от связующего вещества на завершающих стадиях создания удобрений были получены гранулы неправильной, сферической и эллипсоидной формы (рис. 1). Проведенные эксперименты по гранулированию активированных нанокмпозитов с использованием различных концентраций карбамидного гель-раствора с дистиллированной водой привели к следующим результатам. По мере повышения концентрации карбамида массовое соотношение фракции -2+1 мм увеличивается по сравнению с гранулированием, проводимым с использованием дистиллированной воды. Применение 100 % карбамидного геля-концентрата приводит к уменьшению массовой доли гранул фракции -1 мм почти в 1,5 раза (таблица). Размеры гранул не превышают 4 мм, при этом массовая доля гранул размером больше 2 мм варьируется в рамках 5 %. Прочность гранул оценивалась с помощью стандартных физических воздействий (трение и давление), которые встречается при транспортировке и внесении удобрений в почву. По массовому содержанию фракции -1 мм доля распавшихся гранул на мелкие частицы у водного раствора и раствора из гель-концентрата составляет 33,6 и 20,7 %, соответственно.

Обсуждение

Активация нанокмпозита и структурные модификации глауконита

Получение композитных удобрений возможно различными способами. Технология может изменяться за счёт широких вариаций отдельными элементами продуцирующего процесса [6]. Следует понимать, что завершённый процесс получения современных полифункциональных удобрений состоит из нескольких стадий, начиная от подготовки требуемого вещества и заканчивая его гранулированием при необходимости [5, 12, 14–16]. В данной работе в качестве гранулируемого сырья была использована механохимически активированная смесь из глауконита и мочевины как полифункциональный нанокмпозит [1, 12].

На СЭМ-снимках и ЭДС-спектрах наблюдается наличие азота (рис. 4), что указывает на внутреннюю адсорбцию в структуре глауконита ионов мочевины. Эти данные подтверждаются данными РДА, где появляется смещение первого базального пика с 10 до 17 Å (рис. 3). Расширение до первого базального пика связано наличием смектитового слоя в структуре глауконита, так как интеркалирующую способность в глауконите определяет количество смектитовых слоев в его составе и зрелость самих

зерен глауконита [5, 11, 17]. Также за счёт ионного обмена между азотными соединениями и калием в межслое глауконита в композитах в среднем отмечается уменьшение в 1,5 раза общего содержания калия. Помимо интеркаляции присутствуют адсорбированные азотные соединения по данным ИК-спектроскопии (рис. 4), соответствующие пикам 1155 (NH_2), 1456 (NH_4^+), 1624 (NH_2), 1670 (NH), 3345 (NH) и 3447 (NH_2) $1/\text{см}$ [11, 17–21]. При этом процесс гранулирования с использованием различных связующих веществ не привел к заметным сдвигам или образованию новых пиков валентных и деформационных колебаний нанокompозитов.

Размерность гранул нанокompозита

Метод жидкостного гранулирования позволяет получить гранулы неправильных округлых форм с прочным сцеплением между частицами предварительно активированного минерального материала. По мере введения связующего вещества, благодаря адсорбционным свойствам глауконита, на поверхности частиц образуются прослойки жидкости, что приводит к их слияниям (первичная агломерация). В дальнейшем по мере заполнения пустых пор связующим веществом на поверхности первично связанных гранул действуют капиллярные силы и силы поверхностного натяжения, что в конечном итоге приводит дальнейшему агломерированию частиц [6, 14, 15]. Использование различных связующих веществ позволяет получить гранулы с разными размерами (таблица) и обволакивающими пленками (рис. 3) для дальнейшего целевого использования. Связующее вещество на основе воды в целом способствует агломерированию частицы нанокompозитов в гранулы. Однако массовая доля фракции –1 мм при связующем растворе, полностью состоящем из воды, составляет 33,6 %, что на 4,1 % больше, чем с использованием карбамидного гель-концентрата, разбавленного водой на 50 %, и на 12,9 % более чем с использованием 100 % карбамидного гель-концентрата. При гранулировании с гель-концентратом карбамида массовая доля фракции +2 –4 мм увеличивается до 41,2 %. Это означает, что добавление гель-концентрата в процесс гранулирования способствует увеличению образования. При повышении концентрации гель-раствора происходит усиление взаимодействия между частицами нанокompозита, что способствует более эффективному сцеплению и формированию плотных и прочных гранул [6, 14]. Разбавление водой приводит к диспергированию гелевого каркаса в

гель-концентрате, делая связующее вещество менее вязким.

Другой особенностью гранулированных композитов является тонкая обволакивающая плёнка на поверхности минеральных частиц. При использовании связующего вещества на основе воды гранулы полностью не покрываются тонкой плёнкой мочевины (рис. 3) либо покрываются очень тонким слоем, который не устойчив к минимальным физическим воздействиям. При гранулировании с использованием гель-концентрата на поверхности гранул образуется слой с ортогональной кристаллическостью мочевины по отношению к поверхности гранул. Толщина слоя зависит от концентрации гель-концентрата в связующем веществе. Контроль за толщиной оболочки из мочевины будет определять требуемое количество быстро высвобождаемого азота из подобных комплексных удобрений, поскольку первые метеорные или поливочные воды будут вымывать внешнюю оболочку также, как и обычную мочевины. Помимо этого, прочность гранул зависит от содержания гель-раствора в связующем веществе. На это указывает массовая доля гранул фракции –1 мм (таблица). В гранулах с водным раствором содержание гранул фракции –1 мм составляет 33,6 %, что на 50 % больше, чем у гранул с раствором из гель-концентрата. Это объясняется тем, что гранулы с водным раствором больше поддаются физическому воздействию и распадаются на мелкие частицы, чем гранулы с раствором из гель-концентрата.

Заключение

Механохимический способ активации смесей из глауконита и мочевины позволяет получить нанокompозиты с потенциально пролонгированным высвобождением азотных нутриентов. Расширение межплоскостного расстояния (001) минерала подтверждает интеркаляцию ионов азота в межслоевые пространства глауконита. ИК-спектры показывают наличие адсорбированного азота на поверхности глауконитовых частиц. Среднее содержание азота в глауконитовых частицах увеличивается до 5,5 вес. %. Тесты с гранулированием ранее активированных минеральных смесей указывают на важность оптимального подбора концентрации карбамидного гель-раствора при гранулировании удобрений. Оптимальная концентрация определяется на основе требуемых характеристик гранул: размер, плотность, устойчивость и способность растворяться в почве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adetayo A.A., Litster J.D., Desai M. The effect of process parameters on drum granulation of fertilizers with broad size distributors // Chem Eng Sci. – 1993. – V. 48. – P. 3951–3961.
2. Maksimova R.B., Zamyatin S.A., Manishkin S.G. The influence of the granulated organic fertilizers on productivity and grain quality of spring wheat // Vestnik of the Mari State University. Chapter “Agriculture. Economics”. – 2019. – V. 5. – P 22–27.

3. Compression testing of granular NPK fertilizers / G.M. Walker, T.R.A. Magee, C.R. Holland, M.N. Ahmad, N. Fox, N.A. Moffatt // *Nutr Cycl Agroecosyst.* – 1997. – V. 48. – P. 231–234.
4. Agronomic effectiveness of granular nitrogen/phosphorus fertilizers containing elemental sulfur with and without ammonium sulfate: a review / S.H. Chien, L.A. Teixeira, H. Cantarella, G.W. Rehm, C.A. Grant, M.M. Gearhart // *Agron J.* – 2016. – V. 108. – P. 1203–1213.
5. Obraniak A., Gluba T. The effect of disaccharide concentration in a liquid binder on the mechanisms and kinetics of disc granulation // *Chemical and Process Engineering – Inżynieria Chemiczna i Procesowa.* – 2017. – V. 38. – P. 295–306.
6. Siuda R. Industrial verification and research development of lime-gypsum fertilizer granulation method // *Minerals.* – 2021. – V. 11. – P. 1–22.
7. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants / E. Karimi, A. Abdolzadeh, H.R. Sadeghipour, A. Aminei // *Arch Agron Soil Sci.* – 2012. – V. 58. – P. 983–993.
8. Franzosi C., Castro L., Celeda A.M. Direct application of phosphate rocks and glauconite as alternative sources of fertilizer in Argentina // *Exploration and Mining Geology.* – 2003. – V. 12. – P. 71–78.
9. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical evaluation of glauconies as alternative potassium fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina // *Natural Resources Research.* – 2014. – V. 23. – P. 311–320.
10. Odin G., Matter A. De glauconiarum origine // *Sedimentology* – 1981. – V. 28. – P. 611–641.
11. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites / M. Rudmin, P. Maximov, E. Dasi, A. Kurovsky, Y. Gummer, K. Ibraeva, V. Kutugin, B. Soktoev, K. Ponomarev, E. Tararushkin, B. Makarov, A. Ruban // *Applied Clay Science.* – 2023. – V. 243. – P. 107075.
12. Siuda R. Porównanie metod granulacji nawozu wapienno-gipsowego // *Przemysł Chemiczny.* – 2018. – V. 1. – P. 139–143.
13. Skovorodnikov P., Cherepanova M., The methods of granulation organomineral fertilizers // *PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology.* – 2017 – V. 3 – P. 117–127.
14. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
15. Gluba T., Olejnik T. R., Obraniak A. Technologia wytwarzania środka piorącego w procesie ciągłym // *Przemysł Chemiczny.* – 2015. – V. 94. – P. 1370–1374.
16. Characterisation and environmental significance of glauconite from mining waste of the Egorievsk phosphorite deposit / N. Kalinina, P. Maximov, B. Makarov, E. Dasi, M. Rudmin // *Minerals* – 2023. – V. 13. – P. 1228.
17. Mechanochemical preparation of slow release fertilizer based on glauconite-urea complexes / M. Rudmin, E. Abdullayev, A. Ruban, A. Buyakov, B. Soktoev // *Minerals.* – 2019. – V. 9. – P. 507.
18. Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: an indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciation / A. López-Quirós, C. Escutia, A. Sánchez-Navas, F. Nieto, A. Garcia-Casco, A. Martín-Algarra, D. Evangelinos, A. Salabarrada // *Scientific Reports.* – 2019. – V. 9. – P. 13580.
19. New insights into the nature of glauconite / A. López-Quirós, A. Sánchez-Navas, F. Nieto, C. Escutia // *American Mineralogist.* – 2020 – V. 105. – P. 674–686.
20. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures / M. Rudmin, S. Banerjee, T. Yakich, R. Tabakaev, K. Ibraeva, A. Buyakov, B. Soktoev, A. Ruban // *Applied Clay Science.* – 2020. – V. 196. – P. 105775.
21. Glauconite-urea nanocomposites as polyfunctional controlled-release fertilizers / M. Rudmin, S. Banerjee, B. Makarov, P. Belousov, A. Kurovsky, K. Ibraeva, A. Buyakov // *Journal Soil Science Plant Nutr.* – 2022 – V. 22. – P. 4035–4046.

REFERENCE

1. Adetayo A.A., Litster J.D., Desai M. The effect of process parameters on drum granulation of fertilizers with broad size distributors. *Chem Eng Science*, 1993, vol. 48, pp. 3951–3961.
2. Maksimova R.B., Zamyatin S.A., Manishkin S.G. The influence of the granulated organic fertilizers on productivity and grain quality of spring wheat. *Vestnik of the Mari State University. Chapter "Agriculture. Economics"*, 2019, vol. 5, pp. 22–27.
3. Walker G.M., Magee T.R.A., Holland C.R., Ahmad M.N., Fox N., Moffatt N.A. Compression testing of granular NPK fertilizers. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 1997, vol. 48, pp. 231–234.
4. Chien S.H., Teixeira L.A., Cantarella H., Rehm G.W., Grant C.A. Gearhart M.M. Agronomic effectiveness of granular nitrogen/phosphorus fertilizers containing elemental sulfur with and without ammonium sulfate: a review. *Agron Journal*, 2016, vol. 108, pp. 1203–1213.
5. Obraniak A., Gluba T. The effect of disaccharide concentration in a liquid binder on the mechanisms and kinetics of disc granulation. *Chemical and Process Engineering – Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 2017, vol. 38, pp. 295–306.
6. Siuda R. Industrial verification and research development of lime-gypsum fertilizer granulation method. *Minerals*, 2021, vol. 11, pp. 1–22.
7. Karimi E., Abdolzadeh A., Sadeghipour H.R., Aminei A. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants. *Arch Agron Soil Sci*, 2012, vol. 58, pp. 983–993.
8. Franzosi C., Castro L., Celeda A.M. Direct application of phosphate rocks and glauconite as alternative sources of fertilizer in Argentina. *Exploration and Mining Geology*, 2003, vol. 12, pp. 71–78.
9. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical evaluation of glauconies as alternative potassium fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina. *Natural Resources Research*, 2014, vol. 23, pp. 311–320.
10. Odin G., Matter A. De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 1981, vol. 28, pp. 611–641.
11. Rudmin M., Maximov P., Dasi E., Kurovsky A., Gummer Y., Ibraeva K., Kutugin V., Soktoev B., Ponomarev K., Tararushkin E., Makarov B., Ruban A. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2023, vol. 243, pp. 107075.
12. Siuda R. Porównanie metod granulacji nawozu wapienno-gipsowego [Comparison of lime-gypsum fertiliser granulation methods]. *Przemysł Chemiczny*, 2018, vol. 1, pp. 139–143.

13. Skovorodnikov P., Cherepanova M. The methods of granulation organomineral fertilizers. *PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, vol. 3, pp. 117–127.
14. Kochetkov V.N. *Granulirovanie mineralnykh udobreniy* [Granulation of mineral fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 224 p.
15. Gluba T., Olejnik T.R., Obraniak A. Technologia wytwarzania środka piorącego w procesie ciągłym [Technology for the production of washing agent in a continuous process]. *Przemysł Chemiczny*, 2015, vol. 94, pp. 1370–1374.
16. Kalinina N., Maximov P., Makarov B., Dasi E., Rudmin M. Characterisation and Environmental Significance of Glauconite from Mining Waste of the Egorievsk Phosphorite Deposit. *Minerals*, 2023, vol. 9, 1228.
17. Rudmin M., Abdullayev E., Ruban A., Buyakov A., Soktoev B. Mechanochemical preparation of slow release fertilizer based on glauconite–urea complexes. *Minerals*, 2019, vol. 9, pp. 507
18. López-Quirós A., Escutia C., Sánchez-Navas A., Nieto F., Garcia-Casco A., Martín-Algarra A., Evangelinos D., Salabarnada A. Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: an indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciation. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, pp. 13580.
19. López-Quirós A., Sánchez-Navas A., Nieto F., Escutia C. New insights into the nature of glauconite. *American Mineralogist*, 2020, vol. 105, pp. 674–686.
20. Rudmin M., Banerjee S., Yakich T., Tabakaev R., Ibraeva K., Buyakov A., Soktoev B., Ruban A. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures. *Applied Clay Science*, 2020, vol. 196, pp. 105775.
21. Rudmin M., Banerjee S., Makarov B., Belousov P., Kurovsky A., Ibraeva K., Buyakov A. Glauconite-urea nanocomposites as polyfunctional controlled-release fertilizers. *Journal Soil Science Plant Nutr*, 2022, vol. 22, pp. 4035–4046.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Прокопий Николаевич Максимов, аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. pnm1@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5894-0818>

Валерия Юрьевна Локтева, студент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vyl7@tpu.ru

Виктор Александрович Кутугин, кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. kutugin@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6847-6385>

Максим Андреевич Рудмин, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. rudminma@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9004-9929>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Prokopiyy N. Maximov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. pnm1@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5894-0818>

Valeria Y. Lokteva, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vyl7@tpu.ru

Viktor A. Kutugin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. kutugin@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6847-6385>

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. rudminma@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9004-9929>

Поступила в редакцию: 30.08.2023

Поступила после рецензирования: 16.10.2023

Принята к публикации: 06.12.2023

Received: 30.08.2023

Revised: 16.10.2023

Accepted: 06.12.2023