

На правах рукописи



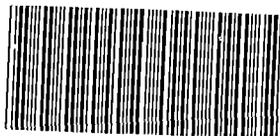
**ЧЕРЕПАНОВА**  
Мария Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЯ ГРАНУЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ  
ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ**

Специальность: 05.17.01 - Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

21 НОЯ 2013



005539546

Санкт-Петербург  
2013

Работа выполнена на кафедре химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный руководитель:

**Пойлов Владимир Зотович**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Официальные  
оппоненты:

**Дмитревский Борис Андреевич**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии неорганических веществ и минеральных удобрений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

**Волков Валерий Алексеевич**

кандидат технических наук, доцент кафедры физики Пермской государственной сельскохозяйственной академии имени академика Д.Н. Прянишникова

Ведущее предприятие:

ОАО «Галургия» (г. Пермь)

Защита состоится 11 декабря 2013 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.08 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, ауд. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГИ(ТУ).

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 494-93-75; факс: (812) 712-77-91; e-mail: [dissowet@technolog.edu.ru](mailto:dissowet@technolog.edu.ru)

Автореферат разослан «01» ноября 2013 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.08 кандидат технических наук, доцент



С.А. Лаврицева

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** В технологическом цикле сушка-грануляция в производстве хлорида калия на предприятиях калийной промышленности образуется свыше 10 % пылевидной фракции некондиционного мелкодисперсного хлорида калия - циклонной пыли (ЦП КС1), которая представляет собой порошок класса менее 0,2 мм с низким содержанием основного вещества (90-94 %) и повышенным количеством примеси флотореагентов (до 300 г/т), NaCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>, нерастворимого остатка, что существенно ухудшает качество готового продукта, ведет к повышению пылимости и слеживаемости, перерасходу пылеподавляющих реагентов. Применение удобрения в виде тонкодисперсного порошка неэффективно из-за большого пылеуноса, потерь при транспортировании, вымывания внесенного в почву удобрения, слеживаемости и гигроскопичности. Из-за высокого остаточного содержания гидрофобных флотореагентов циклонная пыль хлорида калия плохо гранулируется по технологиям валкового прессования и экструзии. Кроме того, в процессе транспортирования гранулята КС1 могут происходить значительные изменения товарных характеристик. В связи с этим проблемы переработки циклонной пыли в гранулированное удобрение и сохранения товарных характеристик при транспортировании удобрений являются очень актуальными для калийной промышленности РФ.

**Цель работы.** Исследование закономерностей протекания основных стадий технологии получения гранулированного хлорида калия методом окатывания из циклонной пыли, содержащей примеси, обеспечивающей получение гранул КС1 высокого качества и изучение изменения физико-механических характеристик гранулята в процессе транспортирования железнодорожным транспортом.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать смачиваемость и способность к агломерации циклонной пыли хлорида калия, содержащей гидрофобные примеси, связующими различного типа.
2. Изучить закономерности протекания основных стадий технологии гранулирования циклонной пыли хлорида калия, содержащей примеси: формования, гранулирования окатыванием и сушки гранул. Определить оптимальные параметры технологии гранулирования (вид и содержание раствора связующего и упрочняющей добавки, размер ячеек, давление формования, величину ретура, температуру и продолжительность окатывания) и режима сушки гранулята.
3. Разработать стендовую установку, моделирующую условия перевозки удобрений насыпью железнодорожным транспортом и изучить изменения физико-механических характеристик КС1 в процессе транспортирования на модельной установке.
4. Разработать технологический модуль производства калийного удобрения на основе циклонной пыли хлорида калия, содержащей примеси, методом окатывания и исследовать характеристики гранулированного калийного

удобрения, полученного методом окатывания при оптимальных условиях (длительность растворения гранул в воде, слеживаемость, угол естественного откоса, степень уплотнения и гигроскопичность).

**Научная новизна.** Определены величины смачиваемости и способности к агломерации циклонной пыли КС1, содержащей примеси и флотореагенты, водой и водными растворами связующих различного типа: хлорид калия, гидроксид калия, карбамид, натрий серноватистый, карбонат натрия, лигносульфонат технический (ЛСТ), калий кремнекислый, поливинилацетат (ПВА), позволяющие определить наиболее эффективные связующие для гранулирования и прогнозировать выход и статическую прочность продукта.

С использованием методов электронной микроскопии и термодинамического анализа определен механизм действия связующих различного типа и разработаны принципы подбора связующих, упрочняющих гранулы КС1. Установлено, что упрочнение гранул происходит за счет взаимодействия растворов связующих с примесями циклонной пыли на поверхности частиц КС1 с образованием смеси труднорастворимых соединений ( $MgSiO_3$ ,  $CaSiO_3$ ,  $FeSiO_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$  и др. в зависимости от природы связующего) в виде большего числа микрокристаллов, которые являются центрами кристаллизации. На последующих стадиях окатывания и сушки гранул за счет испарения влаги и кристаллизации образуются кристаллические мостики, упрочняющие гранулы.

Изучена микроструктура гранул хлорида калия, ее взаимосвязь с условиями получения продукта. Показано, что в присутствии растворов связующих ПВА, ЛСТ, карбамида, воды и хлорида калия при сушке от 150 до 400°C на поверхности гранул формируются кристаллические образования в виде полых трубок, наростов, вздутий, которые уменьшают объемную плотность гранул КС1, способствуя развитию дефектов в грануле и снижению ее прочности.

#### **Практическая значимость.**

Разработан метод определения способности к агломерации циклонной пыли хлорида калия, связующими различного типа, который может быть использован в технологии гранулирования для выбора эффективного связующего.

Определены оптимальные параметры технологии гранулирования ЦП КС1 методом окатывания, позволяющие получить продукт высокого качества. Экспериментально доказано, что циклонная пыль хлорида калия может гранулироваться методом окатывания с получением продукта с высоким (до 87%) выходом товарной фракции +0,7-5,0 мм. Найдены эффективный связующий компонент, упрочняющая добавка и их содержание, позволяющие получать продукт со статической прочностью не ниже 14 Н/гранула.

Разработана стендовая установка, моделирующая условия перевозки удобрений насыпью железнодорожным транспортом, на которой изучены

изменения основных физико-механических характеристик гранулированного продукта КС1 в процессе транспортирования. Выявленные закономерности поведения полученного гранулированного продукта позволили установить диапазон изменения основных физико-механических характеристик гранул КС1 и принципиальную возможность его транспортирования насыпью Ж/Д транспортом.

На основе проведенных исследований разработана технология получения гранулированного калийного удобрения из циклонной пыли КС1 методом окатыwania мощностью 150 тыс.т/год. Технико-экономическая оценка предлагаемой технологии показала, что годовой экономический потенциал превышает 657,0 млн. руб/год.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Результаты исследования смачиваемости и способности к агломерации циклонной пыли КС1, содержащей примеси, водой и водными растворами связующих различного типа: хлорид калия, гидроксид калия, карбамид, натрий серноватистый, карбонат натрия, лигносульфонат технический (ЛСТ), калий кремнекислый, поливинилацетат (ПВА).
2. Метод оценки способности к агломерации циклонной пыли КС1, содержащей примеси, различными связующими.
3. Закономерности протекания основных стадий технологии гранулирования циклонной пыли хлорида калия, содержащей примеси: формования, гранулирования окатыwанием и сушки гранул, зависимости изменения выхода и прочности гранулята от параметров формования и гранулирования (вид и содержание раствора связующего и упрочняющей добавки, размер ячеек, давление формования, величина ретура, температура и продолжительность окатыwania) и зависимости влияния температуры и длительности процесса сушки на скорость сушки, изменение прочности, степень обезвоживания, долю разрушенных гранул и образование внутренних макродефектов гранул и кристаллических образований.
4. Описание разработанной стендовой установки, моделирующей условия перевозки удобрений насыпью железнодорожным транспортом, позволяющей изучить изменения основных физико-механических характеристик КС1 в процессе транспортирования.
5. Характеристики гранулированного калийного удобрения, полученного методом окатыwania при различных режимах гранулирования (длительность растворения гранул в воде, слеживаемость, угол естественного откоса, степень уплотнения и гигроскопичность).
6. Технологические решения по разработке новой технологии гранулирования ЦП КС1 методом окатыwania, обеспечивающей получение гранул КС1 высокого качества.

**Апробация работы.** Работа была представлена на IV Региональном конкурсе инновационных проектов «У.М.Н.И.К.» в Пермском крае в 2011 году, а также на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития Верхнекамья» в г. Березники Пермского края в 2013 году.

Содержание и основные результаты работы докладывались на VIII Всероссийской конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Международная наука в развитии регионов» (г. Березники, 2011), на VII Международной научно-практической конференции «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование» (г. Пермь, 2011), на Международной заочной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» (г. Тамбов, 2011) и на XV Региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия, экология, биотехнология – 2013» (г. Пермь, 2013)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 научных статей, в т.ч. 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 4 тезиса доклада.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5-ти глав, заключения, выводов, списка литературы (110 наименований). Работа изложена на 182 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 37 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** раскрыта актуальность работы, представлены цели и задачи исследований.

**В первой главе** обсуждается современное состояние проблемы переработки циклонной пыли хлорида калия, представлен обзор литературных данных по способам переработки ЦП КС1, высокопроизводительным методам гранулирования, проанализированы связующие вещества и добавки, применяемые для улучшения товарных характеристик удобрений.

Метод переработки циклонной пыли КС1 должен обеспечить получение гранулята с заданными товарными характеристиками (гранулометрический состав, прочность гранул, слеживаемость и т.п.), иметь высокую производительность и простоту аппаратного оформления стадии гранулирования, возможность применения стандартного оборудования и перерабатывать тонкодисперсные материалы. Проведенный сравнительный анализ показал, что данным требованиям отвечает технология гранулирования методом окатывания, оптимальные параметры которой не установлены. Выявлено, что к настоящему времени не изучены закономерности протекания основных стадий технологии гранулирования ЦП КС1, содержащей примеси и флотореагенты, такие как формование, гранулирование окатыванием и сушка гранул. Кроме того, в литературе отсутствуют данные об оптимальных параметрах процесса гранулирования (вид, содержание раствора связующего и упрочняющей добавки в тукосмеси, размер ячеек, давление формования, величина ретур, температура и продолжительность окатывания) и режима сушки гранулята.

Проведен анализ литературных данных по изменению характеристик калийных удобрений в процессе транспортирования. Показано, что при транспортировании происходит изменение физико-механических

характеристик гранулированных удобрений: статической и динамической прочности, гигроскопичности, сыпучести, слеживаемости и т.п. Однако, в литературе практически отсутствуют сведения о моделировании и прогнозировании поведения гранулированных калийных удобрений при транспортировании железнодорожным транспортом. Обоснованы цель и задачи исследований.

**Во второй главе** описаны методики, приборы и установки, используемые при выполнении исследований. Приведены сведения о свойствах объектов исследования и используемых реагентах.

Для проведения экспериментов использована лабораторная установка, основным элементом которой является вращающийся термостатируемый барабан-гранулятор с рубашкой с регулируемой скоростью вращения. Установка состоит из смесителя, формующего устройства, барабана-гранулятора и печи для сушки продукта. При проведении исследований были использованы следующие приборы: тензиометр «К100»; ИК-Фурье спектрометр BRUKER «TENSOR 27»; оптический микроскоп «Carl Zeiss Axio Imager»; электронный микроскоп «Hitachi S-3400N»; прибор для измерения прочности гранул ИПГ-1М; лазерный анализатор «Malvern Mastersizer 2000». Для изучения изменения товарных характеристик при транспортировании железнодорожным транспортом был использован лабораторный стенд, состоящий из климатической камеры «ТН-МЕ-25», вибростенда марки ПЭ-6800, комплекса приборов для определения слеживаемости и уплотняемости («АСАР EASY»), гигроскопичности, статической и динамической прочности гранулята КС1.

Объектом исследования служила циклонная пыль КС1 (ЦП) с размерами частиц менее 136 мкм, содержащая примеси, полученная в промышленных условиях Второго Березниковского калийного рудоуправления ОАО «Уралкалий», при сушке в псевдоожиженном слое технического флотоконцентрата и имеющая следующий химический состав (% , масс.): КС1 – 90,85, NaCl – 5,62, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0,23, CaSO<sub>4</sub> – 0,81, Н.О. – 2,08, H<sub>2</sub>O – 0,397, амины – 0,013.

Достоверность результатов определяется использованием современного оборудования и метрологическим обеспечением экспериментальных исследований с применением статистической обработки данных. Математическую обработку полученных экспериментальных данных проводили при помощи программы Microsoft Excel.

**В третьей главе** проанализирован размер и морфология частиц ЦП КС1, представлены результаты определения величины смачиваемости и способности к агломерации ЦП КС1, содержащей примеси и флотореагенты, водой и водными растворами связующих различного типа с массовой концентрацией 10%: хлорид калия, гидроксид калия, карбамид, натрий серноватистый, карбонат натрия, лигносульфонат технический, калий кремнекислый, поливинилацетат, установлен механизм действия связующих; представлены закономерности протекания основных стадий технологии

гранулирования циклонной пыли хлорида калия, содержащей примеси: формования, гранулирования окатыванием и сушки гранул.

Результаты исследований размеров и морфологии частиц ЦП КС1 на электронном сканирующем микроскопе приведены на рисунке 1.

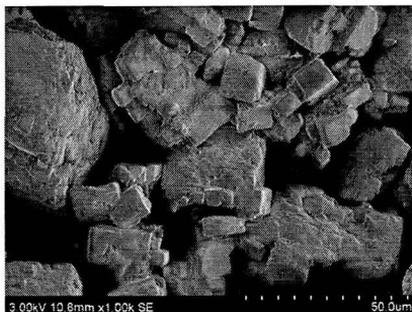


Рисунок 1 - Микрофотография частиц ЦП КС1, увеличение 1000X

Частицы циклонной пыли представляют собой агломераты неправильной формы, на поверхности которых присутствуют встроенные плоские частицы кубической формы и окатыши, видны поры различного размера в большом количестве. Пористость частиц ЦП повышает внешнюю и внутреннюю поверхность, способствуя адсорбции флотореагентов и примесей, влияющих отрицательно на процесс смачивания и поглощения связующего и воды при окатывании.

Необходимым условием образования однородных по размерам и прочности гранул при окатывании является хорошая смачиваемость порошковых материалов связующей жидкостью. Однако процесс смачивания ЦП КС1 заметно осложняется из-за наличия на поверхности частиц значительных количеств гидрофобных флотореагентов, в частности алифатических аминов. Литературные сведения о смачиваемости и способности к агломерации ЦП КС1, содержащей гидрофобные примеси, связующими различного типа весьма ограничены. С учетом этого, проведены исследования смачиваемости ЦП КС1, растворами связующих различного типа по двум методикам, разработанным на кафедре ХТ ПНИПУ.

По первому методу смачиваемость оценивали по высоте подъема раствора связующего в цилиндре диаметром 5,0 мм, заполненном ЦП КС1, а на тензиометре «К100» измеряли краевой угол смачивания. При оценке смачиваемости ЦП КС1 связующими по второму методу анализировали форму капель связующего, нанесенных на ровную поверхность ЦП шприцем и длительность их впитывания.

По измеренным значениям поверхностного натяжения, вязкости и угла смачивания провели расчет адгезионной способности (м/с), которая отражает способность связующих смачивать дисперсный порошок и проникать в поры поверхностного слоя. Адгезионную способность вычисляли по формуле:

$$A = \frac{\cos \theta \cdot \sigma}{\eta} \quad (1)$$

где  $A$  - адгезионная способность, м/с;  $\theta$  - угол смачивания;  $\sigma$  - поверхностное натяжение, мН/м;  $\eta$  - вязкость раствора связующего, мПа·с.

Результаты исследований поверхностных характеристик и свойств растворов связующих приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты измерений смачиваемости, краевого угла смачивания, скорости впитывания и адгезионной способности растворов связующих

Вид связующего	pH	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мПа*с	Поверхностное натяжение, мН/м	Показатель смачиваемости - высота подъема связующего, см	Угол смачивания, градусы	Длительность впитывания (капельный метод)	Адгезионная способность, м/с
КС1	7,8	1,350	1,40	33,35	0,22 ± 0,02	89,99 ± 0,23	25 мин	0,004
H <sub>2</sub> O	7,1	0,998	1,00	72,80	0,49 ± 0,01	89,97 ± 0,67	28 мин	0,038
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	1,359	1,11	45,84	0,53 ± 0,09	89,66 ± 0,34	27 мин	0,025
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	7,0	1,311	1,42	37,90	0,39 ± 0,07	89,26 ± 0,48	30 мин	0,344
ЛСТ	6,2	1,318	1,41	33,84	0,50 ± 0,09	89,15 ± 0,51	10 мин	0,356
ПВА	7,8	1,213	2,91	46,71	2,10 ± 0,12	88,90 ± 0,25	7 мин	0,308
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12,0	1,381	1,44	33,14	1,40 ± 0,11	88,85 ± 0,47	3,5 мин	0,462
K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12,0	1,347	1,12	39,91	2,75 ± 0,15	87,32 ± 0,28	2 мин	1,666
КОН	12,0	1,370	1,36	28,88	3,65 ± 0,08	84,07 ± 0,31	3 с	2,194

Из анализа данных (таблица 1) видно, что растворы связующих, имеющих сильно щелочную среду (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, КОН) имеет более высокий показатель смачиваемости и адгезионную способность ЦП КС1 и наименьшие значения краевого угла смачивания. По величине смачиваемости исследуемые растворы можно представить в убывающий ряд: КОН - K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - ПВА - ЛСТ - (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O - КС1, в котором максимальную смачиваемость имеют растворы связующих гидроксида калия и калия кремнекислого, а смачивающие способности растворов хлорида калия, воды, натрия серноватистого, карбамида и лигносульфоната технического почти равны. Все связующие, кроме Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, КОН, образуют на поверхности ЦП КС1 капли, имеющие шаровидную форму, способствующие большой продолжительности впитывания от 7 до 30 мин, что объясняется наличием флотореагентов в ЦП, гидрофобизирующих поверхность частиц. Капли растворов связующих, имеющих щелочную среду, впитываются поверхностью ЦП КС1 от 3 с до 3,5 мин, что свидетельствует о высокой скорости смачивания.

Для определения наиболее эффективного связующего для гранулирования ЦП КС1, содержащей примеси, разработан метод определения способности к агломерации. Оценку способности к агломерации провели путем определения массы агломератов, полученных нанесением капель связующего на ровную поверхность образца ЦП КС1, и количества частиц ЦП КС1 в одном агломерате. С помощью лазерного анализатора определен средний размер частиц мелкодисперсного хлорида калия, который составил  $l_{cp} = 132,75$  мкм. Средняя масса одной частицы ЦП КС1 составила

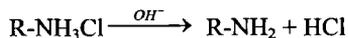
$m_ч = 4,9 \cdot 10^{-6}$  г. Результаты оценки способности к агломерации ЦП КС1 различными связующими приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты исследования способности к агломерации ЦП КС1 связующими различного типа

№ п/п	Вид связующего	Масса агломерата, г	Агломерационная способность (количество частиц ЦП в одном агломерате), шт
1	Хлорид калия	$0,034 \pm 0,005$	$6782 \pm 960$
2	Вода	$0,042 \pm 0,003$	$8514 \pm 554$
3	Натрий серноватистый	$0,034 \pm 0,009$	$6834 \pm 908$
4	Карбамид	$0,045 \pm 0,005$	$9131 \pm 951$
5	Лигносульфат технический	$0,049 \pm 0,004$	$9856 \pm 806$
6	Поливинилацетат	$0,044 \pm 0,003$	$8760 \pm 643$
7	Карбонат натрия	$0,079 \pm 0,006$	$15898 \pm 841$
8	Калий кремнекислый	$0,089 \pm 0,007$	$17933 \pm 839$
9	Гидроксид калия	$0,078 \pm 0,004$	$15953 \pm 969$

Установлено, что растворы исследуемых связующих образуют агломераты различной массы (см. таблицу 2), что связано с показателем смачиваемости, формой капель и длительностью впитывания связующих. Максимальная агломерационная способность (масса образовавшихся агломератов и количество частиц ЦП КС1 в одном агломерате) достигается при использовании следующих растворов: калия кремнекислого, карбоната натрия, гидроксида калия, которые имеют сильно щелочную среду. Из чего можно заключить, что наибольшую величину смачиваемости и скорости процесса смачивания поверхности ЦП КС1, покрытого примесями, проявляют следующие растворы связующих:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ , которые имеют сильно щелочную среду ( $\text{pH}=12$ ).

В результате взаимодействия щелочной среды раствора с солянокислыми аминами ЦП КС1, последние трансформируются в основную форму.



Для доказательства протекания этого процесса были сняты ИК спектры чистых веществ: октадециламина; гидрохлорида октадециламина; калия кремнекислого и гидрохлорида октадециламина, обработанного раствором калия кремнекислого. При анализе из спектра гидрохлорида октадециламина, обработанного раствором калия кремнекислого, вычитали спектр калия кремнекислого, затем результирующий спектр сравнивался со спектром октадециламина. Корреляция спектров составила 78,33 %, что позволило установить, что обработка гидрохлорида октадециламина раствором калия кремнекислого приводит к переводу гидрохлорида октадециламина в основную форму, но реакция протекает не полностью, и часть октадециламина гидрохлорида остается в гидрофобной форме, оказывая отрицательное влияние на процесс гранулирования.

Установление механизма действия связующих при формировании гранул КС1 представляет собой сложную задачу, поскольку образующиеся на поверхности и внутри гранул микрокристаллы являются рентгеноаморфными и их состав невозможно определить с помощью рентгенофазового анализа. Для установления механизма действия связующих при формировании гранул КС1, полученных из ЦП в присутствии связующих различного типа, проводили исследования на электронном микроскопе, а состав образующихся фаз и вероятности протекания реакций между компонентами ЦП КС1 и растворами связующих оценивали путем термодинамического анализа. Установлено, что механизм действия различных типа связующих существенно отличается друг от друга. При внесении исследуемых связующих, в результате их взаимодействия с компонентами ЦП КС1, на поверхности частиц КС1 и в местах их контакта образуется смесь труднорастворимых соединений ( $MgSiO_3$ ,  $CaSiO_3$ ,  $FeSiO_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$  и др. в зависимости от природы связующего) в виде микрокристаллов, которые являются центрами кристаллизации (формируемых в процессе окатывания и сушки) солевых мостиков, способствующих упрочнению гранул. За счет смачиваемости поверхности ЦП, происходит обволакивание частиц ЦП раствором связующего, а в процессе окатывания и сушки за счет испарения воды в результате кристаллизации слабые жидкостные контакты сцепления между отдельными частицами ЦП КС1 в грануле переходят в прочные фазовые контакты. При этом высокая смачиваемость ЦП способствует образованию гранул высокого качества (статическая прочность достигает  $11,60 \pm 0,67$  Н/гран). При введении в гранулируемую смесь карбамида, образуются рыхлые гранулы с низкой прочностью, т.к. в процессе агломерирования и сушки на поверхности и внутри гранулы происходит разложение связующего на аммиак и углекислый газ, которые разрушают образовавшуюся структуру и способствуют формированию кристаллических дефектов. При использовании растворов органических полимеров (ПВА и ЛСТ) дезактивация аминов на поверхности частиц КС1 не происходит и они остаются гидрофобными. В процессе сушки с поверхности частиц КС1 удаляется влага, а органические полимеры закрепляются на поверхности частиц ЦП в виде пленки. Образующиеся покрытия способствуют формированию слабых кристаллических мостиков, и получению гранул с низкой прочностью ( $7,95 \pm 0,26$  и  $8,11 \pm 0,35$  Н/гран).

На основе анализа механизмов действия связующих, разработаны принципы подбора связующих, способствующие получению гранул высокого качества: 1) Эффективное связующее должно хорошо смачивать поверхность частиц КС1 ЦП и иметь высокую величину смачиваемости, скорость впитывания и способность к агломерации. При этом, дезактивация аминированной пленки способствует не только хорошей смачиваемости, но и формированию абсорбционного слоя связующего в местах контакта частиц, приводящего к образованию прочных кристаллических структур. 2) Связующие должно иметь высокую химическую активность и

взаимодействовать с компонентами ЦП. В результате такого взаимодействия на поверхности частиц КС1 ЦП и в местах их контакта образуются труднорастворимые соединения в виде микрокристаллов, которые являются центрами кристаллизации формируемых в процессе сушки солевых мостиков, способствующих упрочнению гранул. 3) При испарении воды в процессе окатывания и сушки связующее должно образовывать прочные кристаллические мостики, формирующиеся за счет кристаллизации слабых жидкостных контактов сцепления между отдельными частицами циклонной пыли в грануле в прочные фазовые контакты. 4) Связующие должно обеспечивать цементацию гранул с получением составов, устойчивых к температурному воздействию, не разлагающихся при температурах сушки (150-200°C). 5) В процессе гранулирования и сушки связующее должно формировать плотную структуру и упаковку частиц в грануле. Приведенные принципы создают условия получения гранул с лучшими товарными характеристиками.

Указанным принципам лучше соответствуют композиции веществ определенного состава, в которых различные компоненты выполняют различные функции: 1) увеличение смачиваемости, 2) увеличение числа центров кристаллизации, 3) формирование прочных кристаллических мостиков, 4) цементация гранул составом, устойчивым к температурному воздействию, 5) изменение структуры и повышение плотности упаковки.

Важными параметрами гранулирования являются температура и длительность проведения процесса (рисунки 2, 3). Для их определения проведены эксперименты по гранулированию ЦП в интервале температур 20-90°C и длительности процесса 30-300с с содержанием в тукосмеси 12,0 % калия кремнекислого. Установлено, что повышение температуры окатывания способствует увеличению выхода продукта и сопровождается получением более прочных гранул, что связано с формированием более прочных кристаллических мостиков. С увеличением длительности процесса выход и статическая прочность гранул товарной фракции проходят через экстремум (рисунок 3). Максимальный выход (58,56 %) и статическая прочность гранул (11,60 Н/гран) достигнуты при температуре гранулирования 90°C и длительности процесса 180 с.

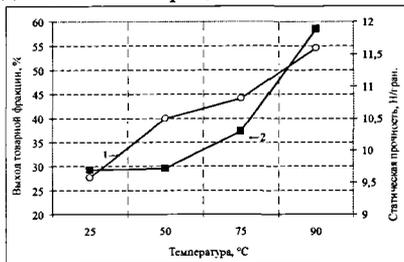


Рисунок 2 - Влияние температуры процесса окатывания на выход (1) и статическую прочность (2) гранул товарной фракции



Рисунок 3 - Влияние продолжительности окатывания на выход (1) и статическую прочность (2) гранул товарной фракции

В процессе гранулирования большое значение играет влагосодержание тукосмеси. Для изучения влияния влагосодержания тукосмеси проведены экспериментальные исследования при ранее найденных оптимальных параметрах с содержанием в тукосмеси связующего калия кремнекислого 12,0 и 15,2 %. Показано, что влагосодержание гранул КС1 зависит от времени пребывания смеси в барабане-грануляторе и практически мало зависит от размера гранул. Влагосодержание гранул обратно-пропорционально длительности процесса гранулирования (t) и описывается эмпирическими уравнениями вида:

$$\text{При содержании связующего 12,0 \%} \\ y = 4,5464 + 0,2431 \cdot t \quad (R^2 = 0,9791)$$

$$\text{При содержании связующего 15,2 \%} \\ y = 7,1773 + 0,246 \cdot t \quad (R^2 = 0,9708)$$

Показано, что для увеличения выхода и прочности гранул товарной фракции целесообразно процесс гранулирования осуществлять в несколько стадий: 1) формование путем уплотнения тукосмеси экструзией; 2) окатывание сформированных гранул; 3) сушка и упрочнение гранул. Исследовано уплотнение тукосмеси путем экструзионного формования - продавливания увлажненной тукосмеси под давлением 0,125-0,75 кг/см<sup>2</sup> через перфорированные перегородки с размерами ячеек от 1,0 до 5,0 мм. Установлено, что размер формовочных ячеек значительно влияет на гранулометрический состав, средний размер частиц и статическую прочность гранул. Определены оптимальные параметры формования, при которых достигается максимальная статическая прочность гранул (12,3 Н/гран) и выход продукта (83,3 %).

С помощью фотомикроскопического метода изучена форма и структура поверхности и разреза гранул, полученных со связующим калием кремнекислым с содержанием в тукосмеси 12,0 %. Установлено, что гранулы, полученные без предварительного формования имеют неправильную сферическую форму и рыхлую поверхность. На разрезе гранул видны неплотная упаковка и кристаллические дефекты. Гранулы, полученные путем экструзионного формования, имеют сферическую форму. С увеличением давления формования поверхность гранулы становится более гладкой и ровной, а на разрезе гранул видна более плотная упаковка и меньшее количество дефектов (трещины и каверны), что способствует повышению статической прочности гранул и увеличению выхода товарной фракции.

Для улучшения товарных характеристик гранулята изучили влияние упрочняющих добавок: оксиды магния и кальция, карбонат калия, сульфат кальция, нитрат натрия, фосфат и гидрофосфат натрия, дигидроортофосфат калия и натрий-аммоний фосфорнокислый двузамещенный 4-водный - на статическую прочность и выход гранулята. Упрочняющую добавку (тонкоизмельченный порошок с размерами частиц менее 0,1 мм) вводили в тукосмесь в количествах от 0,3 до 3,0 % путем тщательного перемешивания. Гранулирование ЦП КС1 проводили при ранее найденных оптимальных

параметрах. Выявлена наилучшая упрочняющая добавка, способствующая повышению прочности с 12,30 до 14,17 Н/гран. С использованием термодинамического анализа установлено, что эффект упрочнения гранулята достигается за счет образования нерастворимых в воде соединений ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4$ ), которые увеличивают число центров кристаллизации и способствуют дополнительной цементации гранул.

Аналогичный эффект достигается при введении ретурных фракций КС1, образующихся из нетоварных фракций гранулята (менее 0,7 мм и более 5,0 мм). Количество вводимого ретура изменяется от 0 до 20 % к массе исходной циклонной пыли. С повышением расхода ретура выход и статическая прочность гранул товарной фракции проходят через экстремум. Выявлен оптимальный расход ретура, при котором выход товарной фракции увеличивается на 2 %, а статическая прочность возрастает на 0,75 Н/гран. Благодаря введению ретура увеличивается степень использования исходного сырья, выход и прочность гранулята.

Процесс сушки исследовали в трубчатой печи при температурах 90, 150, 200 и 400°C в динамическом режиме с продувкой воздухом, при этом определяли скорость сушки, степень обезвоживания и статическую прочность. Объектом исследования служили гранулы товарной фракции, полученные при гранулировании ЦП КС1 при оптимальных условиях. Установлено, что для гранулированного хлорида калия кривые скорости проходят через экстремум при продолжительности процесса 5 мин. При этом скорость процесса с увеличением температуры возрастает, а прочность гранулята в зависимости от температуры процесса носит экстремальный характер, достигая максимума (12,3 Н/гранула) при температуре 150°C и продолжительности 20 мин. При дальнейшем повышении температуры и длительности процесса, происходит разрушение кристаллических мостиков, что приводит к снижению прочности гранул и разрушению гранул. Установлены оптимальные условия сушки, при которых достигается максимальная прочность и выход гранул товарной фракции.

Процесс сушки сопровождается изменением кристаллической структуры, что приводит к образованию кристаллических дефектов. С помощью фотомикроскопического метода анализа исследованы форма

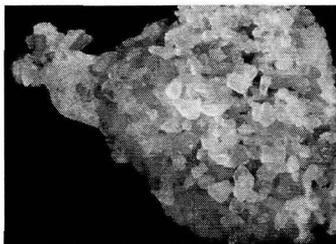


Рисунок 4 - Микрофотография гранулы (связующее ПВА,  $T_{\text{сушки}} - 200^\circ\text{C}$ )

на поверхности и в разрезе гранул, полученных с использованием воды и водных растворов связующих, и высушенных при температурах от 90 до 400°C. Высокая температура процесса сушки (более 200°C) приводит к возникновению многочисленных кристаллических дефектов, с образованием сложной пространственной системы

дислокационных стволов и каверн.

В присутствии связующих ПВА, ЛСТ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при сушке от 150 до 400°C на поверхности гранул формируются кристаллические образования в виде полых трубок, наростов, вздутий, которые уменьшают объемную плотность и прочность гранул  $\text{KCl}$  (см. рисунок 4).

**В четвертой главе** приводится описание стендовой установки, моделирующей условия перевозки удобрений насыпью железнодорожным транспортом, обсуждаются результаты исследований изменения характеристик в процессе транспортирования гранулированного  $\text{KCl}$ , полученного из ЦП путем окатывания.

Информационные исследования по стендовым установкам, моделирующим условия перевозки в железнодорожных вагонах калийных и других типов удобрений, показали отсутствие информации по данной проблеме. В связи с этим, разработана стендовая установка для испытаний изменения характеристик гранулированного  $\text{KCl}$  в процессе перевозки Ж/Д транспортом (см. рисунок 5).

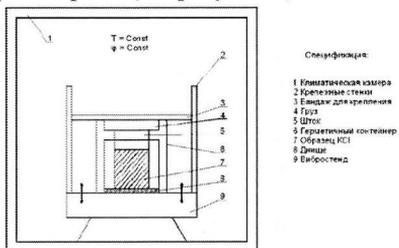


Рисунок 5 - Принципиальная схема стендовой установки, моделирующей условия перевозки удобрений Ж/Д транспортом

при испытаниях являлись величины гигроскопичности, статической и динамической прочности гранул, степень уплотнения и слеживаемость гранулированного  $\text{KCl}$ . Установлено, что с увеличением статической нагрузки с 0,21 и 0,41 кгс/см<sup>2</sup> и длительности воздействия вибрационной нагрузки содержание разрушенных гранул возрастает, а статическая прочность значительно снижается. Разрушение гранул происходит за счет сжатия и вибрационной нагрузки, наиболее интенсивно процесс протекает в нижнем насыпном слое удобрения, который подвергается наибольшему статическим нагрузкам. Испытания показали, что гранулированный  $\text{KCl}$ , при перевозке в Ж/Д вагонах от г. Березники до г. С.Петербурга и Вентспилс частично разрушается на 4,6 и 5,5 %, что приводит к изменению других товарных характеристик.

Изучено влияние относительной влажности воздушной среды на гигроскопичность гранулированного  $\text{KCl}$ , подвергнутого статическим (0,21 и 0,41 кгс/см<sup>2</sup>) и динамическим нагрузкам в течение заданного времени (30, 40 и 60 мин). Выявлено, что с увеличением воздействующих нагрузок, относительной влажности воздушной среды и длительности выдержки в ней

В основу ее положен вибростенд, с климатической камерой в которую помещен контейнер с испытуемым образцом  $\text{KCl}$  прибора «АСАР EASY». Образец  $\text{KCl}$  подвергается расчетным статической и вибрационной нагрузкам, моделирующим процесс транспортирования при заданных условиях. Основными измеряемыми характеристиками

образцов гранулята КС1 гигроскопичность продукта возрастает. Наибольшее влияние на гигроскопичность оказывает влажность воздуха. При влажности среды 70 % гигроскопичность образцов незначительна, но при повышении влажности до 80 % гигроскопичность гранулята КС1, подвергаемого максимальным нагрузкам, возрастает до 0,46 % в течение 96 часов, что не превышает нормы ТУ на гранулированный хлорид калия по содержанию массовой доли воды – 0,5 %, получаемый путем прессования на ОАО «Уралкалий». Показано, что хранение и транспортирование насыпью гранулированного КС1, получаемого из ЦП методом окатывания, при относительной влажности менее 80 % возможно в течение короткого времени (менее 96 часов), а при относительной влажности более 80 % происходит значительное поглощение влаги и обводнение продукта.

Изучено влияние статической нагрузки и влагосодержания на слеживаемость и степень уплотнения гранулята при величинах 0,10, 0,21 и 0,41 кгс/см<sup>2</sup>. С увеличением действующей статической нагрузки, пропорциональной высоте насыпного слоя гранулята, степень уплотнения слоя и коэффициент слеживаемости гранулята КС1 возрастает, что объясняется увеличением площади контактов частиц гранулята и снижением расстояний между частицами, повышающих число образующихся при высыхании солевых мостиков КС1. С увеличением влажности гранулята с 0,141 до 2,161 % коэффициент слеживаемости возрастает до 2,9 кг/см<sup>2</sup>, что сопровождается уплотнением слоя удобрения на 4,8 %.

Исследовано также влияние влагосодержание гранулята на статическую, динамическую прочности и истираемость гранул. Выявлено, что с увеличением влажности гранул с 0,141 до 2,161 % снижаются: статическая прочность более чем на 7,5 % и динамическая прочность более чем на 21,2 %, а истираемость возрастает на 21,2 %. Снижение прочности гранул с увеличением влажности образца связано с растворением фазовых контактов и заменой их жидкофазными. Повышение влажности гранулята значительно влияет на статическую и динамическую прочности, ведет к ухудшению качества продукта и проблемам при транспортировании.

Таким образом, выявленные закономерности поведения полученного гранулированного продукта позволили установить диапазон изменения основных физико-механических характеристик гранул КС1 и принципиальную возможность транспортирования Ж/Д транспортом насыпью.

**В пятой главе** представлены результаты по изучению товарных характеристик ЦП и гранулированного КС1, полученного методом окатывания при различных режимах гранулирования и сведения по разработке технологии получения гранулированного хлорида калия из циклонной пыли. Проведенные исследования позволили предложить технологию получения гранулированного КС1, осуществляемую в несколько стадий (см. рисунок 6). Для обеспечения соответствия содержания КС1 требованиям ТУ в технологической схеме предусмотрена корректировка содержания КС1 в грануляте путем введения в тукосмесь галургического

КС1, содержащего не менее 98 % основного вещества. Предложенная технология отличается простотой, возможностью использования отечественного оборудования и обеспечивает получение гранулированного продукта высокого качества.

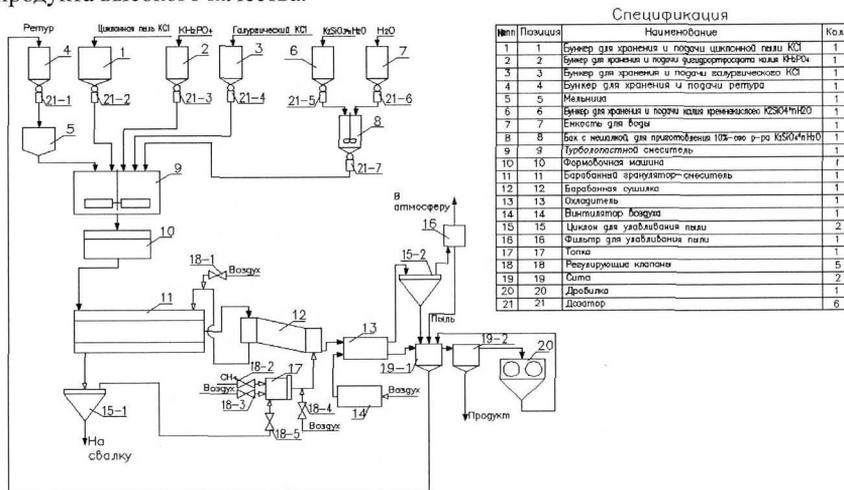


Рисунок 6 - Принципиальная технологическая схема получения гранулированного хлорида калия из циклонной пыли методом окатывания

Исследованы характеристики ЦП и полученного при оптимальных условиях гранулированного удобрения из ЦП КС1 с различными связующими (вода и водный раствор калия кремнекислого) и лучшей упрочняющей добавкой: длительность растворения гранул в воде, слеживаемость, угол естественного откоса, степень уплотнения и гигроскопичность. Установлено следующее:

- угол естественного откоса для гранулята КС1, значительно ниже, чем у исходной ЦП КС1;
- длительность растворения гранулята, существенно превышает длительность растворения исходной ЦП КС1. Вид связующего оказывает большое влияние на продолжительность растворения гранул, повышая её;
- гранулы, полученные с использованием упрочняющей добавки, имеют минимальную гигроскопичность;
- слеживаемость гранулята ниже, чем у исходной циклонной пыли, а степень уплотнения выше. Причем, вид связующего оказывает большее влияние на слеживаемость гранулята и меньшее влияние на степень уплотнения.

Разработано технико-экономическое обоснование строительства технологического модуля для получения гранулированных калийных удобрений на основе ЦП КС1, мощностью 150 тыс.т/год. Показано, что при

капитальных вложениях 29,11 млн. руб экономический потенциал составит 657,0 млн. руб/год.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод определения способности к агломерации циклонной пыли. Определены величины смачиваемости и способности к агломерации циклонной пыли КС1, содержащей примеси и флотореагенты, водой и водными растворами связующих различного типа: хлорид калия, гидроксид калия, карбамид, натрий серноватистый, карбонат натрия, лигносульфонат технический (ЛСТ), калий кремнекислый, поливинилацетат (ПВА), позволяющие определить наиболее эффективные связующие для гранулирования и прогнозировать выход и статическую прочность продукта.
2. Установлен механизм действия связующих различного типа и разработаны принципы подбора связующих, упрочняющих гранулы КС1. Доказано, что при гранулировании окатыванием в присутствии связующих для упрочнения гранул необходимо обеспечить хорошее смачивание поверхности частиц циклонной пыли КС1 путем дезактивации аминов, взаимодействие растворов связующих с примесями с образованием труднорастворимых соединений в виде микрокристаллов, являющихся центрами кристаллизации, и формирование на последующих стадиях окатывания и сушки кристаллических мостиков.
3. Изучена микроструктура гранул хлорида калия, ее взаимосвязь с условиями получения продукта. В присутствии связующих ПВА, ЛСТ, карбамида, воды и хлорида калия при сушке от 150 до 400°C на поверхности гранул выявлены кристаллические образования в виде полых трубок, наростов, вздутий, которые уменьшают объемную плотность гранул КС1, способствуя образованию дефектов в грануле и снижению ее прочности.
4. Изучены закономерности протекания основных стадий технологии гранулирования циклонной пыли хлорида калия, содержащей примеси: формования, гранулирования окатыванием и сушки гранул. Определены оптимальные параметры технологии гранулирования (вид и содержание раствора связующего и упрочняющей добавки, размер ячеек, давление формования, величина ретура, температура и продолжительность окатывания) и режима сушки гранул. Экспериментально доказано, что циклонная пыль хлорида калия может гранулироваться методом окатывания с получением продукта с высоким (до 87 %) выходом товарной фракции +0,7-5,0 мм. Найдены эффективный связующий компонент, упрочняющая добавка и их содержания, позволяющие получать продукт со статической прочностью не ниже 14 Н/гранула.
5. Разработана стендовая установка, моделирующая условия перевозки удобрений насыпью железнодорожным транспортом, на которой изучены изменения основных физико-механических характеристик гранулированного продукта КС1 в процессе транспортирования. Выявленные закономерности поведения полученного гранулированного продукта позволили установить диапазон изменения основных физико-механических характеристик гранул

КС1 и принципиальную возможность его транспортирования насыпью Ж/Д транспортом.

6. Установлены характеристики гранулированного калийного удобрения, полученного методом окатывания при различных режимах гранулирования (длительность растворения гранул в воде, слеживаемость, угол естественного откоса, степень уплотнения и гигроскопичность), которые превосходят показатели исходной циклонной пыли. Выявлено, что введение упрочняющей добавки существенно снижает гигроскопичность, а вид связующего оказывает влияние на продолжительность растворения и слеживаемость гранулята, что является важным фактором при изменении основных физико-механических характеристик в процессе транспортирования.

7. Разработан технологический модуль для получения гранулированного хлорида калия методом окатывания из циклонной пыли мощностью 150 тыс.т/год. Технико-экономическая оценка показала, что экономический потенциал превышает 657,0 млн. руб/год.

#### Основные публикации:

1. Сыромятникова, М.В. (Черепанова, М.В.) Гранулирование циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / М.В.Сыромятникова (Черепанова), В.З.Пойлов, О.А.Чудинова, Э.Г.Сидельникова, А.В.Новоселов // Вестн. Казан. техн.-го. ун-та. - 2011. - N 3. - С.29-34.
2. Черепанова, М.В. Особенности процесса агломерации пылевидного хлорида калия в кипящем слое / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов, И.С.Потапов // Фундаментальные исследования. - 2012. - N 3. - Ч. 2. - С.452-456.
3. Черепанова, М.В. Исследование процесса смачиваемости пылевидного КС1, содержащего примеси флотореагентов [Электронный ресурс] / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов, И.С.Потапов, О.А.Федотова // Инженерный вестник Дона. - 2013. - N 3.
4. Сыромятникова, М.В. (Черепанова, М.В.) Исследование процесса гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / М.В.Сыромятникова (Черепанова), В.З.Пойлов, О.А.Чудинова, Э.Г.Сидельникова, А.В.Новоселов // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. - 2009. - N 9. - С.63-70.
5. Сыромятникова, М.В. (Черепанова, М.В.) Исследование процесса сушки гранул, полученных при гранулировании циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / М.В.Сыромятникова (Черепанова), В.З.Пойлов, О.А.Чудинова, Э.Г.Сидельникова, А.В.Новоселов // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. - 2009. - N 9. - С.71-77.
6. Черепанова, М.В. Агломерация циклонной пыли хлорида калия / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов, В.А.Рупчева, А.В.Новоселов // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. - 2011. - N 12. - С.48-57.
7. Черепанова, М.В. Агломерация некондиционного хлорида калия / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Синтез знаний в естественных науках. Рудник

13

будущего: проекты, технологии, оборудование». - 2011. - С.574-579.

8. Черепанова, М.В. Исследование оптимальных режимов процесса гранулирования и сушки гранул, полученных из циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов, О.А.Чудинова, Э.Г.Сидельникова, А.В.Новоселов // Материалы Всероссийской конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Молодежная наука в развитии регионов». - 2011. - С.242-245.

9. Черепанова, М.В. Механизм агломерации мелкодисперсного хлорида калия в аппаратах кипящего слоя / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов // Материалы международной заочной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения». - 2011. - Ч. 6. - С.143-144.

10. Черепанова, М.В. Влияние условий хранения и транспортировки на физико-механические свойства гранулированного хлорида калия / М.В.Черепанова, В.З.Пойлов, И.С.Потапов, К.В.Попова, С.Н.Алиферова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. - 2012. - N 13. - С.35-42.

11. Черепанова, М.В. Исследование процесса смачиваемости порошка KCl, содержащего примеси фторореагентов / М.В.Черепанова, О.А.Федотова, В.З.Пойлов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. - 2012. - N 13. - С.16-20.

12. Черепанова, М.В. Изучение процесса гранулирования некондиционного мелкодисперсного хлорида калия методом окатывания связующими различного типа / М.В.Черепанова, А.Р.Хасанова, В.З.Пойлов // Тезисы докладов XV региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия, экология, биотехнология – 2013». - 2013. - С.94-96.

Подписано в печать «06» ноября 2013 г. Формат 60x84/16

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Тираж 90 экз. Заказ № 8955

Типография «Восстания – 1»

191036, Санкт-Петербург, Восстания, 1.