

УДК 631.8

**ЯЦЮК І. О.,** магістрант; **ГОЦЬКИЙ Я. Г.,** аспірант; **КОРНІЄНКО Я. М.,** д.т.н., професор;  
**СТЕПАНЮК А. Р.,** к.т.н., доцент

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## **ОСОБЛИВОСТІ ІЗОТЕРМІЧНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СУЛЬФАТУ АМОНІЮ**

*Розглянуто ізотермічну кристалізацію сульфату амонію. Наведені базові теоретичні засади процесу масової кристалізації, визначено фактори, що впливають на морфологічну структуру кристалів сульфату амонію (температура, рівень пересичення розчину, рН розчину, наявність домішок, тощо) на стадії кристалізації та мають вплив на якість готового продукту. Обґрунтовано доцільність проведення подальших досліджень процесу кристалізації при підвищеному вмісті цільових домішок.*

**Ключові слова:** кристалізація, випаровування, сульфат амонію, морфологічна структура.

**DOI: 10.20535/2617-9741.2.2021.235856**

© Яцюк І. О., Гоцький Я. Г., Корнієнко Я. М., Степанюк А. Р., 2021.

**Постановка проблеми.** В останні десятиліття родючість ґрунтів в Україні стрімко знижується внаслідок нерационального землекористування, ерозії ґрунтів, забруднення пестицидами, гербіцидами, залишками мінеральних добрив та несприятливими погодними умовами [1, 2].

Значний негативний вплив на родючість ґрунтів мають зниження балансу поживних речовин, декальцинація, забруднення та фізична деградація. Всі ці негативні процеси є наслідком надмірного використання мінеральних добрив, недотриманням сівозмін, та надмірного обробітку земель сільськогосподарською технікою. Цілком зрозуміло, що у разі недотримання цих агрономічних постулатів у майбутньому складним буде нарощування необхідних обсягів виробництва зерна, технічних та енергетичних культур [2].

Інноваційним методом збільшення родючості ґрунтів, а отже і підвищення потенціалу аграрної промисловості є використання гранульованих органо-мінеральних добрив нового покоління з заданим складом корисних компонентів. Органічною сировиною для виробництва даних видів добрив може бути торф, буре вугілля, лігнін і інші органічні рештки та відходи аграрних і харчових виробництв [3, 4].

Застосування композиційних гранульованих органо-мінеральних добрив, які містять у своєму складі N, P, K та гумінові сполуки та інші органічні компоненти дозволяє найбільш ефективно та при цьому безпечно для навколишнього середовища підвищити родючість ґрунту, забезпечити рослини найважливішими поживними елементами. Також великою перевагою гранульованих добрив є їх зручне застосування, зберігання та транспортування.

Основним способом виробництва таких добрив є гранулювання в апаратах з псевдозрідженим шаром методом ізотермічної кристалізації. Саме процес кристалізації сульфату амонію в присутності домішок не є повністю вивченим, тому в цій роботі буде розглянуто основні принципи процесу масової кристалізації та визначено фактори, які суттєво впливають на процес виробництва.

**Аналіз попередніх досліджень.** У роботах [5-9] розглядається вплив деяких факторів на процес кристалізації, описується вплив цих факторів на характеристики готового продукту.

*Вплив температури.* Експериментально показано, що із підвищенням температури різко зменшується індукційний період кристалізації розчинів, або зменшується пересичення, необхідне для початку кристалізації. На підставі цього можемо вважати, що підвищення температури збільшує швидкість утворення кристалічних зародків. Опосередкованим доказом того слугує зменшення вмісту кристалогідратної води в складі солі, що виділяється по мірі підвищення температури кристалізації [5].

*Вплив розчинних домішок.* В літературі [5] показано, що домішки, які містяться в розчині, здійснюють різний вплив на швидкість утворення центрів кристалізації і їх росту, аналітичного опису впливу розчинних домішок на процес кристалізації немає, тому вплив зазвичай визначається експериментально. У наведеній роботі [5], вважається, що дія поверхнево-активних домішок пов'язана з їх адсорбцією на поверхні субмікрозародків, що перешкоджають подальшому росту зародків. Можливо також, що поверхнево-активні

речовини змінюють величину поверхневого натягу між розчином і поверхнею зародка, збільшуючи необхідну роботу на утворення зародка.

*Вплив перемішування розчину.* Механічний фактор впливу на ізогідричну кристалізацію має особливо велике значення в практиці масової кристалізації не тільки тому, що в більшості промислових апаратів процес здійснюється при русі розчину, але і тому, що цей фактор є одним з небагатьох, за допомогою яких можна легко контролювати якість отриманого продукту [5].

*Вплив нерозчинних домішок.* Нерозчинні домішки і стінки апаратів в ряді випадків можуть впливати на швидкість утворення зародків. В літературі [5, 8] приведено огляд робіт, присвячених виявленню ролі твердих домішок на процес кристалізації. Очистка водних розчинів від механічних домішок, як правило, підвищує їх здатність до пересичення, чи переохолодження. Отже, нерозчинні домішки можуть суттєво впливати на ступінь пересичення, що прискорює кристалізацію розчинів, а також негативно впливає на міцність отриманого продукту.

При проведенні процесу ізотермічної масової кристалізації насичених водних розчинів з різним складом домішок на поверхнях є суттєві відмінності з процесом кристалізації у об'ємних кристалізаторах, пов'язаних з проведенням процесу з високими відхиленнями від рівноважних станів, внаслідок чого відбувається формування великої кількості дефектів кристалічної решітки.

Також при гранулюванні методом масової кристалізації, всмоктування частини робочого розчину у пори нагрітої гранули призводить до часткового осідання на її стінках мікрокристалів та органічних домішок. Внаслідок чого з високою імовірністю утворюється тонкий шар з мікрокристалів не тільки на поверхні, але й на стінках пор гранули, що призводить до утворення кристалічного каркасу гранули.

При ізотермічній масовій кристалізації на нагрітій твердій поверхні важливим параметром є швидкість випаровування розчинника, яка насамперед залежить від вологості та температур газової фази та поверхні на якій відбувається процес. Температура поверхні на якій проводиться масова кристалізація визначає кількість теплоти, яка йде на випаровування розчинника з краплини [6].

У випадку проведення процесу масової кристалізації на нагрітій до високих температур поверхні можлива термічна деструкція компонентів, які є в складі розчину. Іншим небажаним явищем є ефект Ляйденфроста [7], у результаті якого відбувається зниження коефіцієнтів теплопередачі за рахунок формування парового простору між нагрітою поверхнею та краплиною. Окрім цього може суттєво впливати на процес кристалізації і потік Марангоні, який виникає в краплині за рахунок виникнення градієнту поверхневого натягу [7].

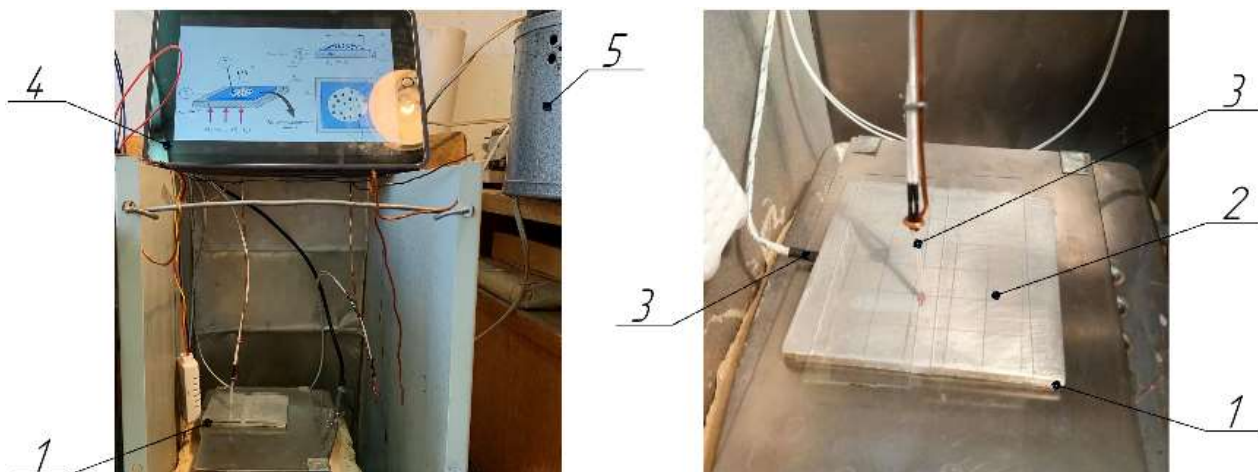
Загальною технічною задачею є визначення впливу різноманітних факторів на кінетику процесу та морфологічну структуру мікрокристалів при масовій кристалізації. Також в літературі недостатньо висвітлено процес масової кристалізації сульфату амонію в присутності домішок органічного та мінерального походження, тому експериментальне дослідження є важливою науково-технічною задачею.

**Метою статті** є встановлення факторів впливу на процес масової кристалізації сульфату амонію та морфологію мікрокристалів.

**Методика роботи.** Всі експерименти проводилися на дослідній установці, що складалася з нагрівального елемента, металевієї пластини, покривного скельця, двох термопар, перетворювача напруги, контроллера Arduino Uno R3, комп'ютера та оптичного мікроскопа. Дослідна установка наведена на рисунку 1.

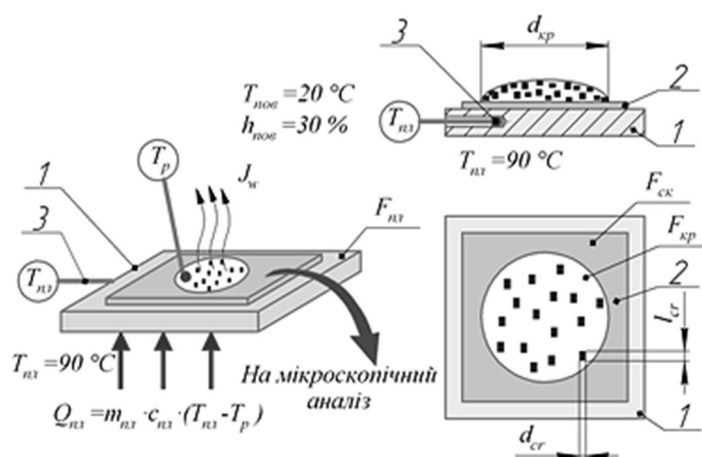
Нагрівальний елемент, під'єднаний до електромережі нагрівається до виставленої на перетворювачі напруги (5), тим самим нагріваючи металеву пластину (1), на якій знаходиться покривне скельце (2) з нанесеним на нього досліджуванним розчином. В центр металевієї пластини через отвір встановлено дві термопари (3), що вимірюють температуру всередині пластини та у разі необхідності краплини. Покази з термопар зчитуються контроллером та відображаються на комп'ютері (4). Фотографії мікрокристалізованої речовини були отримані за допомогою оптичного мікроскопа МБР-3 та фотокамери. Рівень рН середовища вимірювався лакмусовим індикатором. Фізична модель процесу зображена на рисунку 2.

За допомогою контролю напруги підтримується стала температура нагрівального елемента, розміщеного на металевій пластині (1), з температурою  $T_{пл}$ . Під дією теплоти та різниці концентрації розчинника в газовій фазі з краплини розчину видаляється розчинник з одночасною кристалізацією за рахунок пересичення розчину. В результаті чого, у краплині по всьому її об'ємі відбувається формування та ріст центрів кристалізації з подальшим формуванням мікрокристалів. Процес закінчується при стабілізації загальної маси.



1 - нагрівальний елемент; 2 - покривне скельце; 3 - датчик температури; 4 - комп'ютер; 5 - перетворювач напруги.

Рис. 1 – Дослідна установка



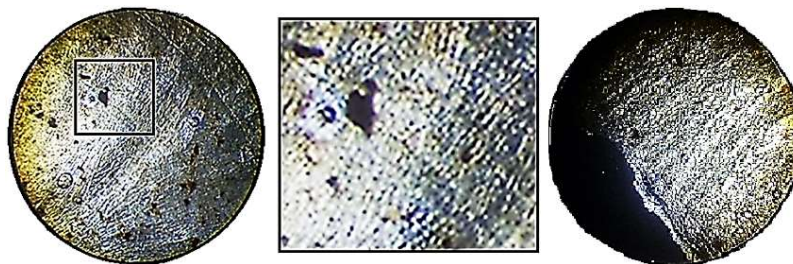
1 – пластина; 2 – покривне скельце; 3 – термопари;  $d_{кр}$  – діаметр краплини, м;  $Q_{пл}$  – кількість теплоти від пластини, Вт;  $l_{кр}$ ,  $d_{кр}$  – розміри кристалів, м;  $T_{пл}$  – температура пластини, °С;  $T_{пов} = 20^\circ\text{C}$ ;  $J_m$  – масовий потік парів розчинника, кг

Рис. 2 – Фізична модель процесу кристалізації

**Виклад основного матеріалу.** При проведенні процесу масової кристалізації гетерогенних рідких систем з високим вмістом сухих речовин (понад 40%), суттєвий вплив на структуру, форму та впорядкованість кристалів мають наявність розчинних і нерозчинних домішок та рН розчину.

На рисунку 3 наведено результати експерименту при кристалізації 12% (мас.) розчину сульфату амонію з домішками гуматів (рис. 3). В ході експерименту відбувалась масова кристалізація розчину у вигляді краплин з середнім діаметром  $d_{кр} = 2 - 3$  мм, нанесених на покривне скельце, розміщене на нагріту до температури пластину. Температура пластини впродовж дослідження не змінювалась і становила  $T_{пл} = 90^\circ\text{C}$ . Випаровування розчинника відбувалося протягом 600с, після цього проводився аналіз отриманих фотографій.

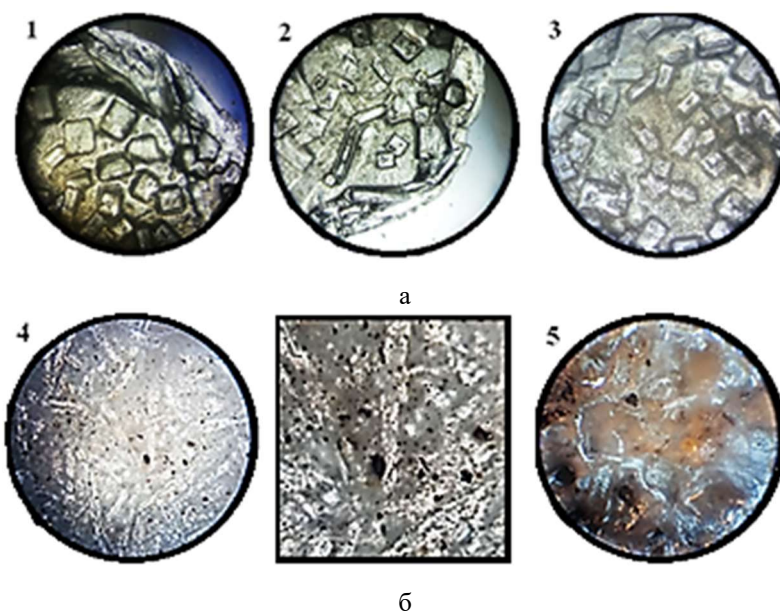
Отримані фотографії свідчать про формування дендритної структури кристалів сульфату амонію з включеннями гумінових нерозчинних включень. Формування даної структури свідчить про високі швидкості випаровування розчину з відносно низьким вмістом сухого залишку.



Склад розчину: сухі речовини – 12% з них: СА – 9%; Гумати – 3%; Вода – 88%;  $T = 90^{\circ}\text{C}$

Рис. 3 – Фотографії шару мікрочастин сульфату амонію з гуматами, збільшення  $\times 63$

На рисунку 4, а, б наведено фотографії кристалізованої краплини сульфату амонію з додаванням кістяного борошна на предметному скельці розміщеного на поверхні з температурою  $T = 25^{\circ}\text{C}$  та  $90^{\circ}\text{C}$ . Експеримент проводився для розчину з однаковою концентрацією кістяного борошна (КБ) у розчині, вміст сухих речовин становить 40%, з яких 38% – сульфат амонію (СА) та 2% – кістяне борошно.



а – температура поверхні  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; б – температура поверхні  $T = 90^{\circ}\text{C}$

Рис. 4 – Фотографії шару мікрочастин сульфату амонію з додаванням кістяного борошна на предметному скельці, збільшення  $\times 63$

На фотографіях 1 – 3, (рис. 4, а) наведено структуру кристалічного шару при температурі  $25^{\circ}\text{C}$ , кристали СА мають чітко виражену прямокутну форму, причому на межі краплини утворюється кірка з дрібних пористих кристалів. Кістяне борошно, у вигляді твердих включень рівномірно розподіляються між кристалами. При низькій температурі проведення процесу швидкість випаровування є низькою, тому процес відбувається за низьких пересиченнях. Внаслідок цього формуються досить великі кристали сульфату амонію.

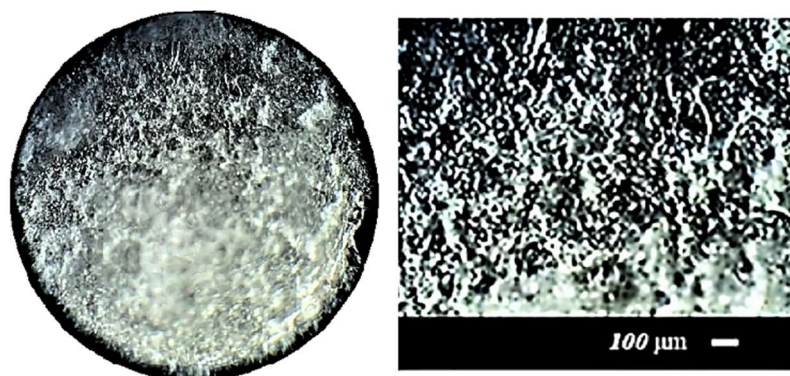
На фотографіях 4 – 5, (рис. 4, б) наведено структуру кристалізованої краплини на предметному скельці, розміщеного на пластині з температурою  $90^{\circ}\text{C}$ . Аналіз отриманих фотографій вказує на формування щільного кристалічного шару з дрібних кристалів СА, і відбувається ендосегрегація КБ в каркас з мікрочастин СА. Висока швидкість випаровування розчинника призводить до досягнення високих ступенів пересичення в короткий термін, тому час утворення зародків зменшується, що призводить до

зменшення розмірів кристалів. Цей процес супроводжується інтенсивним паровим потоком, направленим від поверхні краплини, що утворює тріщини та пори на поверхні викристалізованої субстанції.

На рисунку 5 наведено фотографії розчину без додавання сторонніх домішок з відносною концентрацією сульфату амонію 40%, який кристалізувався на предметному скельці, температурою  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ . Для проведення експерименту застосовувався кристалічний сульфат амонію, отриманий коксохімічним методом. Для додаткового очищення від поверхнево активних речовин (ПАР) розчин було піддано аерації з відведенням пінного залишку разом з домішками.

Після аерації розчину було проведена зворотна кристалізація шляхом концентрування, а отриманий висушений сульфат амонію використано для порівняння зі звичайним (контрольним) розчином СА.

При масовій кристалізації краплин 40% (мас.) розчину сульфату амонію на предметному скельці, температура якої становить  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  формуються щільний мікрокристалічний шар з дрібних кристалів з видовженою прямокутною та голкоподібною формою, розмір кристалів та їх зростків варіюється в межах від 10 до 100 мкм, (рис. 5).



*Склад розчину: сухі речовини 40% з них: СА–40%; Вода – 60%;  $T = 80^{\circ}\text{C}$*

**Рис. 5 – Фотографії шару мікрокристалів очищеного сульфату амонію**

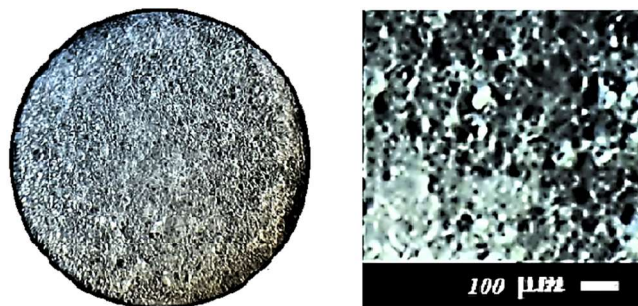
На рисунку 6 наведено фото краплини проведені при таких самих умовах, як і в попередньому експерименті, але для сульфату амонію, отриманого коксохімічним методом ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ ). Кристалічний сульфат амонію отриманий коксохімічним способом має досить високий вміст домішок у складі (біля 2 %), пов'язаний з способом і сировиною для отримання (відходи коксових виробництв).

Кристалізація краплини розчину відбувається з формуванням більш рівномірної структури з щільних дрібних кристалів сульфату амонію, при чому межі між кристалами більш чіткіші у порівнянні з обробленим сульфатом амонію. Це свідчить про те, що наявні домішки, які містяться безпосередньо в промисловому сульфаті амонію у вигляді поверхнево-активних речовин (ПАР) та інших, призводять до формування більшої кількості зародків з меншими розмірами, дане явище пояснюється опором надтонкої плівки з (ПАР) на міжкристалічній поверхні мікрокристалів сульфату амонію.

При порівнянні структури мікрокристалів, наведених на рисунках 5 та 6 встановлено, що розчин має нейтральну реакцію ( $\text{pH} = 7$ ), тому масовий вміст домішок у промисловому сульфаті амонію істотно не впливає на  $\text{pH}$  розчину. Невеликий вміст ПАР та інших домішок у сульфаті амонію отриманим коксохімічним способом має суттєвий вплив на структуру та форму мікрокристалів сульфату амонію.

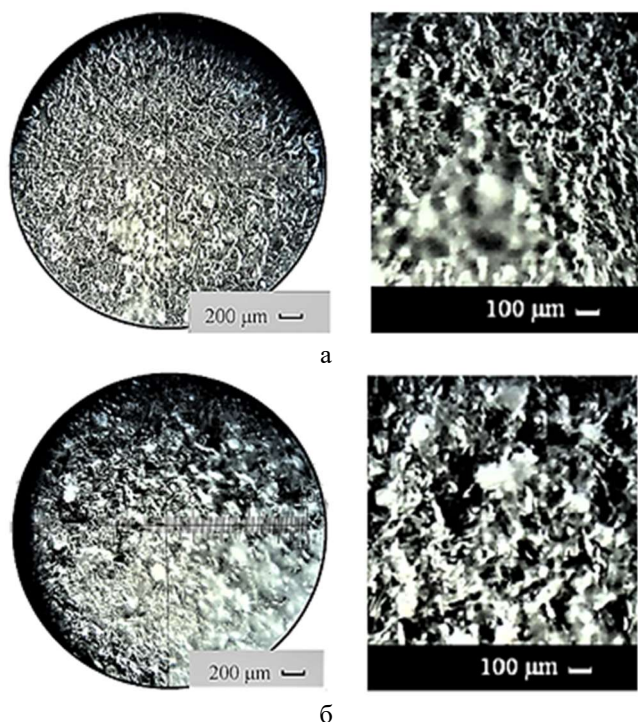
Наступним фактором, що має вагомий вплив на структуру мікрокристалів є  $\text{pH}$  розчину, який впливає на форму, розміри мікрокристалів [8]. Для дослідження впливу  $\text{pH}$  було вибрано борну кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_4$  та 10% водний розчин нашатирного спирту  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

На рисунку 7, а наведено фотграфії мікрокристалів сульфату амонію з додаванням 5 % борної кислоти та 5 % нашатирного спирту на покривному скельці, яке розміщувалось на металевій пластині з температурою  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Склад розчину для першого експерименту: сульфат амонію – 40%,  $\text{H}_3\text{BO}_4$  – 5%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 55 %,  $\text{pH} = 4$  (рис. 7, а). Склад розчину для другого експерименту: сульфат амонію – 40 %,  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 5 %,  $\text{pH} = 8$  (рис. 7, б). Тривалість експерименту визначалась візуальним спостереженням процесу кристалізації та становила 600 с для кожному досліді.



Вміст сухих речовин 40%: СА – 40 %; Вода – 60 %.  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 6 – Фотографії шару мікрокристалів неочищеного сульфату амонію на предметному скельці



а – 40% розчин СА з додаванням 5 % борної кислоти,  $\text{pH}=4$  (збільшення  $\times 36$ ); б – 40% розчин СА з додаванням 5% нашатирного спирту,  $\text{pH}=8$  (збільшення  $\times 36$ )

Рис. 7 – Фотографії мікрокристалів сульфату амонію при різних  $\text{pH}$  середовища

При кристалізації сульфату амонію в слабко-кислому середовищі при  $\text{pH} = 4$  та  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається формування щільно розміщених дрібних кристалів сульфату амонію, з зернистою структурою, (рис. 7, а).

Слабко-лужне середовище при тих самих умовах та вмісту сульфату амонію у розчині при  $\text{pH} = 8$  та температури поверхні  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  призводить до формування менш дрібних кристалів з пластоподібною структурою (рис. 7, б).

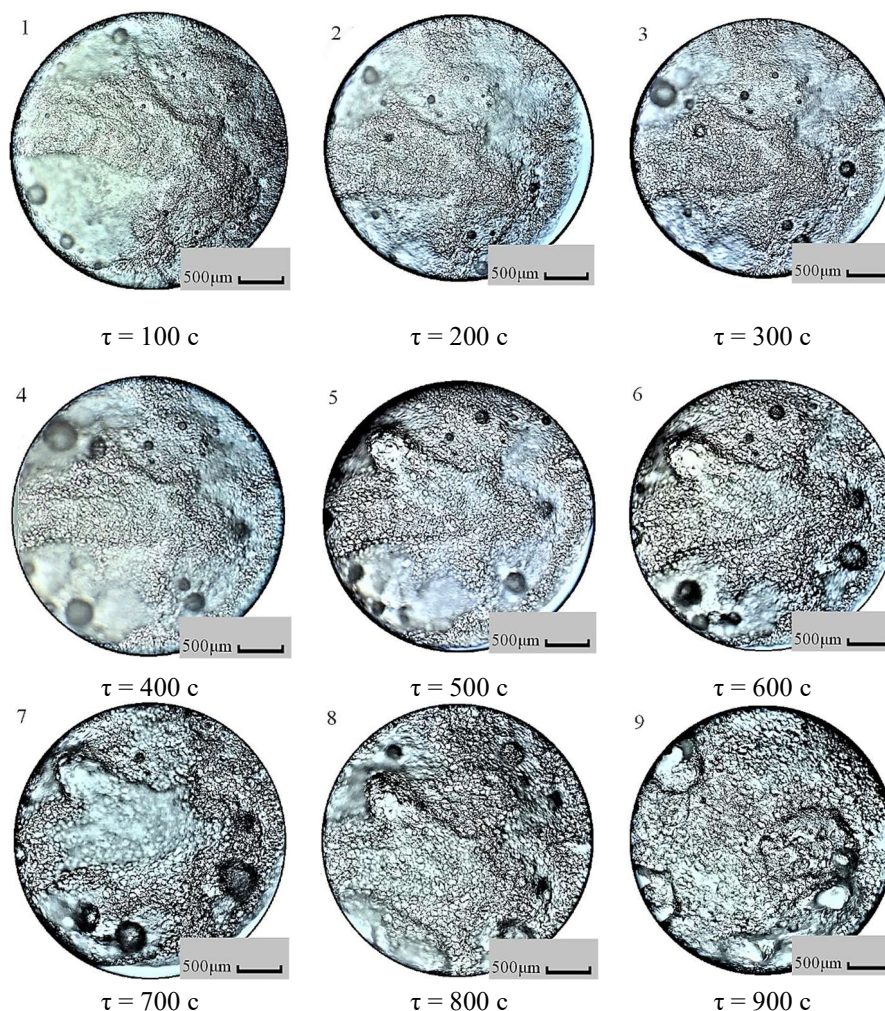
Вплив рівня  $\text{pH}$  середовища має великий вплив на структуру шару мікрокристалів, який змінюється в залежності від складу домішок та температури. Сульфат амонію є термолабільною речовиною, при температурі більше  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  можлива термічна деструкція сульфату амонію, внаслідок якої формуються сірчана кислота, що впливає не тільки на структуру і форму шару мікрокристалів, а також може призвести до негативних наслідків пов'язаних з підвищенням кислотності. Тому при створенні твердих композиційних

матеріалів на основі сульфату амонію за допомогою ізотермічної масової кристалізації важливим є підтримання раціонально-обґрунтованого рівня рН розчину.

У наступних дослідях визначався вплив домішок органічного походження на структуру і форму мікрокристалів. Експеримент проводився на дослідній установці наведеній на рисунку 1.

В першому досліді використовувався 40% водний розчин сульфату амонію без додавання сторонніх домішок, кристалізація краплини проводилась на предметному скельці, розміщеному на поверхні з температурою  $T_{пл} = 90$  °С. Перший фотознімок поверхні краплини в момент часу  $\tau = 100$  с від початку експерименту вказує на початок процесу утворення центрів кристалізації, (рис. 8, фото 1). В об'ємі та на межі краплини з повітрям відбувається формування зародків, їх розмір становить від 1 до 10 мкм. Тому вважаємо, що в даний момент часу відбувається формування центрів кристалізації з критичним розміром  $l_{cr}$ , внаслідок надання достатньої кількості енергії на формування твердої поверхні.

Аналізуючи кожен наступний момент динаміки процесу масової кристалізації з  $\Delta\tau = 100$  с, по всьому об'ємі краплини відбувається рівномірний ріст вже сформованих центрів кристалізації та їх об'єднання в стійкий каркас за допомогою кристалічних містків. При цьому процес масообміну пари в газову фазу стає менш інтенсивним внаслідок збільшення дифузійного опору на зовнішній поверхні краплини. Це спричинює формування сплюснутих до центру масиву з мікрокристалів, а за межами краплини у вигляді щільних агломератів довільної конфігурації, (рис. 8, фото 4 – 9) [9].



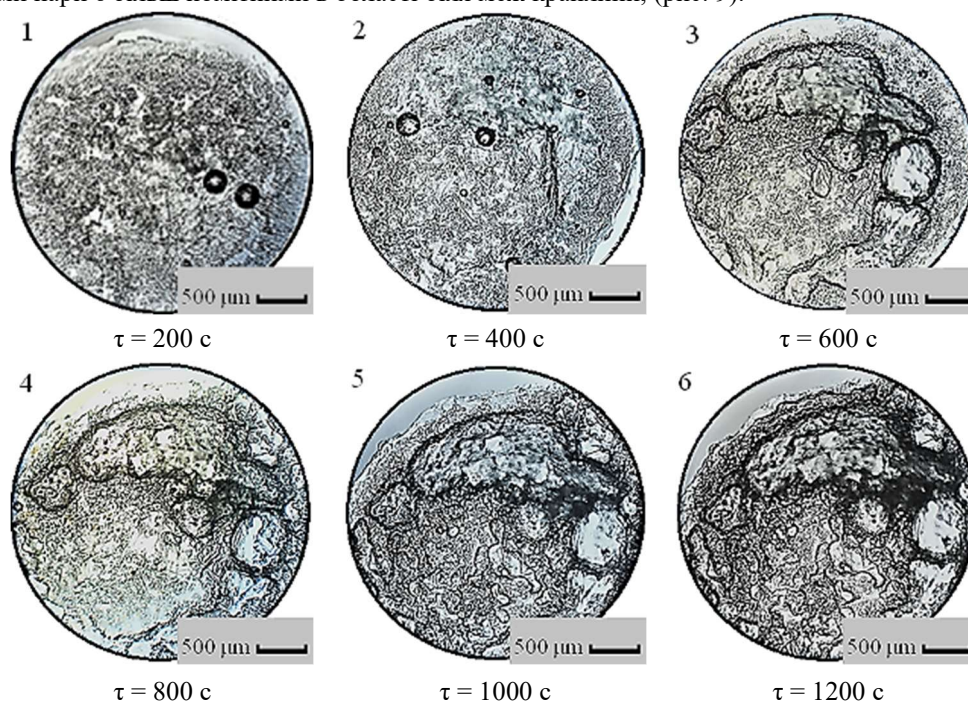
**Рис. 8 – Фотографії динаміки процесу масової кристалізації краплини 40% розчину СА на скляній поверхні, збільшення  $\times 36$**

Ріст кристалів при кристалізації на горизонтальній поверхні (фронт кристалізації) рухається в трьох напрямках, та в момент часу починаючи з  $\tau = 400$  с формується стійкий об'ємний каркас з мікрокристалів сульфату амонію. Процес супроводжується видаленням вологи з внутрішніх областей краплини, внаслідок чого бульбашки пари, які досягли максимального розміру утворюють порожнини, (рис. 8, фото 8, 9). Форма мікрокристалів має чітку зернисту структуру з видимими межами, розміри мікрокристалів варіюються від 10 до 100 мкм, (рис. 8, фото 9).

В подальшому дослідженні процесу масової кристалізації до складу розчину було додано 0,8% гуматів. Звідси відносна масова концентрація сульфату амонію становить 39,2% та 60% води, отримання фотографій проводилось з інтервалами  $\Delta t = 200$  с. Отримані фотографії морфологічної структури кристалізованого сульфату амонію наведено на рисунку 9.

В початковий момент часу при  $\tau = 0 - 200$  с відбувається процес формування зародків, при порівнянні з попереднім зразком даний процес відбувається з більшою інтенсивністю, (рис. 9). В даному випадку наявність невеликого вмісту гуматів зменшує індукційний період утворення центрів кристалізації. Це пояснюється тим, що суспендовані часточки слугують додатковими центрами кристалізації.

При порівнянні отриманих фотографій з попереднім дослідом у момент часу  $\tau \geq 600$  с, при тій самій температурі поверхні в процесі випаровування відбувається формування великих бульбашок пари. В даному випадку при кристалізації краплини формуються кристали з менш правильною формою. Кристалізована краплина, так само як і в попередньому досліді вплюснута всередину, однак наявні порожнини спричинені бульбашками пари є більш помітними в області біля меж краплини, (рис. 9).

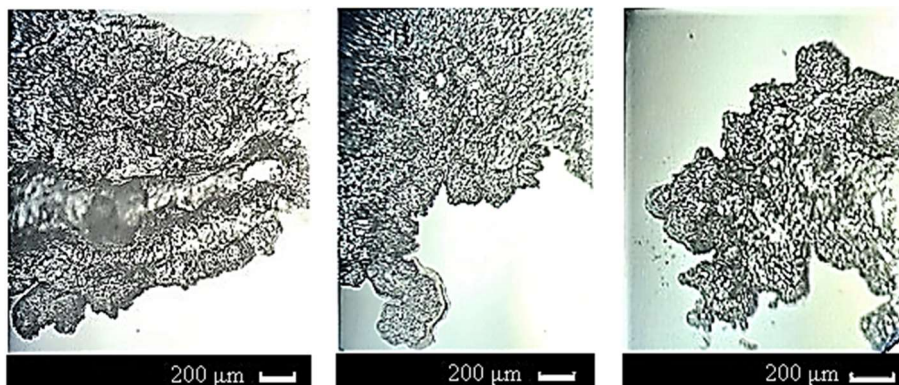


**Рис. 9 – Фотографії динаміки процесу масової кристалізації краплини 39,2% розчину СА з додаванням 0,8% гуматів на скляній поверхні між інтервалами 200 с, збільшення  $\times 36$**

Аналіз структури кристалізованої краплини 39,2% водного розчину сульфату амонію з 0,8 % вмістом гуматів на предметному скельці розмішеном на нагрітій поверхні з температурою  $T_{пл} = 90^{\circ}\text{C}$  в момент часу, починаючи з  $\tau = 300$ с вказує на формування друз та дендритів, які знаходяться за межами початкового розміщення краплини, (рис. 10). Таке явище пояснюється збільшенням дифузійного опору в центрі краплини, внаслідок чого органічні компоненти частово закривають поверхню мікрокристалів [9]. Тому центри кристалізації утворюються за межами границі краплини з наступним формування розвиненої кристалічної структури. Дане явище пов'язане з високою гігроскопічністю сульфату амонію та кристалізації на поверхнях за межами розчину. Внаслідок чого, можна сформулювати припущення щодо формування активних центрів



кристалізації за межами утвореного шару мікрокристалів, що сприятиме створенню нових мікрошарів гранули.



**Рис. 10 – Фотографії друз сульфату амонію за межами краплини на скляній поверхні при 1200 с, збільшення  $\times 36$**

### **Висновки**

Проведені експерименти показали, що наявність суспендованих чи емульгованих домішок у складі розчину сульфату амонію при масовій кристалізації за температури  $T_{пл} = 90^{\circ}\text{C}$ , суттєво впливає на морфологічну структуру мікрокристалів. Так, наявність гуматів з відносною масовою концентрацією 0,8% у складі 40% водного розчину сульфату амонію сприяє формуванню кристалів з більшим приведеними розмірами і більшою кількістю дислокацій, та сприяє більш інтенсивному формуванню агломератів. Гумінові речовини розміщуються у кристалічному каркасі як ендосегрегації у дрібних мікрокристалах сульфату амонію.

Експериментально підтверджено, що збільшення дифузійного опору в центрі краплини, через збільшення концентрації домішок органічного походження призводить до формування друз та дендритів за межами початкового розміру краплини, що сприяє утворенню робочих структур для формування наступного мікрошару із кристалів сульфату амонію.

Підвищення температури поверхні, на якій відбувається процес масової кристалізації насичених водних розчинів сульфату амонію призводить до зменшення приведених розмірів кристалів. За температури нагрівальної поверхні  $T_{пл} = 90^{\circ}\text{C}$  і відповідній температурі покривного скельця  $T_{ск} = 60^{\circ}\text{C}$  в процесі масової кристалізації краплини відбувається формування дрібних кристалів з приведеними розмірами від 10 до 100 мкм.

### **Перспективи подальших досліджень**

В подальшому доцільно визначити кінетичні закономірності процесу масової кристалізації сульфату амонію та морфологічну структуру мікрокристалів при наявності домішок органічного походження (кістяне борошно, соняшникова зола) при яких утворюються комплекси із заданим вмістом поживних речовин (N P K), з органічними компонентами.

### **Список використаної літератури**

11. Корнієнко Я. М., Степанюк А. Р. Створення гуміново-мінеральних добрив для забезпечення екологічної рівноваги // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2008. № 2, с. 48 – 52.
12. Корнієнко Я. М., Мельник М. П., Мартинюк О. В. Струменеве-пульсаційний режим псевдозрідження: монографія [Електронний ресурс]. – Київ : НТУУ «КПІ», 2013. – 235 с. URL: [http://ci.kpi.ua/METODA/Kornienko\\_psevzridj.pdf](http://ci.kpi.ua/METODA/Kornienko_psevzridj.pdf) (дата звернення: 12.03.2021).
13. Острога, Р. А., Юхименко, Н. П., Михайловский, Я. Э., Литвиненко, А. В. Технология получения гранулированных удобрений на органической основе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2016. № 1 (6), с. 19-26.
14. Kornienko Y.M., Hayday S.S., Liubeka A.M., Martynuk O.V. Kinetic laws of the process of obtaining complex humic-organic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator // Ukrainian Food Journal. 2016. № 5 (1), P. 144 – 154.

15. J.W.Mullin, Crystallization, 4th edition / Butterworth Heinemann. London, 2001.
16. Alberto Baldelli, Rory M. Power, Rachael E. H. Miles, Jonathan P. Reid, Reinhard Vehring. Effect of crystallization kinetics on the properties of spray dried microparticles // Aerosol Science and Technology. 2016, Vol. 50, Issue 7. P. 693-704, doi: <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1177163>
17. S.Y. Misyura. Evaporation and heat transfer of aqueous salt solutions during crystallization // Applied Thermal Engineering. 2018. Vol. 139. P. 203-212. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.068>.
18. X. Liu , Q. Zhong , J. Wang , X. Ji , Y. Jia , Y. Xu , L. Li Study on Ammonium Sulfate Crystallization in the Ammonium Desulphurization Process in a Coal-based Power Plant in the Petrochemical Industry // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2011. Vol. 33, Issue 22. P. 2027-2035, doi: <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.499412>.
19. Корнієнко Я.М., Мартинюк О.В. Ізотермічна кристалізація сульфату амонію з органічними домішками // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2011. Т. 8, № 2. С. 16–19.

Надійшла до редакції 12.03.2021

---

**Yatsiuk I. O., Hotskyi Ya. H., Korniienko Ya. M., Stepaniuk A. R.**

### **FEATURES OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF AMMONIUM SULPHATE**

*Soil fertility is rapidly decreasing due to irrational land use, erosion and soil pollution and adverse weather conditions. The use of composite granular organic-mineral fertilizers that contain mineral and organic components allows the soil fertility to be increased in the most effective and safe manner for the environment. In the production of granular composite fertilizers in a fluidized bed granulator, the process of isothermal mass crystallization is the main parameter that affects the quality.*

*The effect of impurities on the morphological structure of ammonium sulfate microcrystals during mass crystallization on the surface was investigated by means of microscopic analysis. The influence of temperature and pH of the solution on the structure and shape of the microcrystal layer was studied.*

*The process of mass crystallization depends on the presence of impurities, pH and temperature. Given the fact that there is no analytical or theoretical dependence describing the influence of impurities on the morphological structure, the influence is determined experimentally. The presence of even a small content of surfactants and other impurities in the ammonium sulfate solution has a significant effect on the morphological structure of ammonium sulfate microcrystals, which is revealed as reduction in the concentration of impurities in ammonium sulfate obtained by coke-chemical method. The pH level of the medium affects the structure and shape of microcrystals: smaller crystals with a layered structure are formed in the case of weakly alkaline medium with pH = 8 and smaller microcrystals with a granular structure are formed in the case of pH = 4. Therefore, it is important to maintain the required pH level of the medium during the mass crystallization of ammonium sulfate.*

*In isothermal mass crystallization of saturated aqueous solutions of ammonium sulfate with humic compounds and bone meal proceeding on a surface with temperature 90 °C, small elongated crystals with microcrystal sizes from 10 to 100 μm are formed. Impurities of bone meal and humic compounds in the form of inclusions are placed between the crystals of ammonium sulfate: namely, the endosegregation of impurities in the microcrystalline framework is observed. As the concentration of organic matter in the solution increases, which crystallizes as droplets on the surface, rubble and dendrites are formed outside the initial droplet placement. This phenomenon is explained by the increase of diffusion resistance at the center of the drop; as a result, ammonium sulfate crystallizes in the zone with lower resistance.*

*The process of isothermal mass crystallization of saturated aqueous solutions of ammonium sulfate with admixtures of humic compounds, bone meal and other target components in the specified ratios will create new highly effective fertilizers. The obtained results allow formulating theoretical bases for the formation of solid structures based on ammonium sulfate with admixtures of organic and mineral components.*

**Keywords:** crystallization, evaporation, ammonium sulfate, morphological structure.

#### **References:**

1. Kornienko Y.M., Stepaniuk A.R. (2008) "Stvorennia huminovo-mineralnykh dobryv dlia zabezpechennia ekolohichnoi rivnovahy" [Creation of humic and mineral fertilizers to ensure ecological balance], *Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia*. № 2, pp. 48 – 52.

2. Kornienko Y.M., Melnyk M.P., Martyniuk O.V. – “*Strumenevo-pulsatsiinyi rezhym psevdozridzhennia*” [Jet-pulsation mode of fluidization]. / Monograph [Electronic resource]. - Kyiv: NTUU "KPI", 2013. – p. 235 URL: [http://ci.kpi.ua/METODA/Kornienko\\_psevzridj.pdf](http://ci.kpi.ua/METODA/Kornienko_psevzridj.pdf) (Accessed: 12.03.2021).
3. Ostroga R.A., Yukhimenko N.P., Mykhaylowski Y.E., & Litvinenko A.V. (2016). “*Tehnologija poluchenija granulirovannyh udobrenij na organicheskoy osnove*” [Technology of obtaining granular fertilizers on an organic basis]. *Eastern European Journal of Advanced Technology*. (1 (6)), pp. 19-26.
4. Kornienko Y.M., Hayday S.S., Liubeka A.M., Martyniuk O.V. (2016), Kinetic laws of the process of obtaining complex humic-organic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator, *Ukrainian Food Journal*, 5(1), pp. 144 – 154.
5. J.W.Mullin, Crystallization, 4th edition, Butterworth Heinemann, London, 2001.
6. Alberto Baldelli, Rory M. Power, Rachael E. H. Miles, Jonathan P. Reid & Reinhard Vehring (2016) Effect of crystallization kinetics on the properties of spray dried microparticles, *Aerosol Science and Technology*, 50:7, 693-704, doi: <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1177163> .
7. Misyura, S. Y. (2018). Evaporation and heat transfer of aqueous salt solutions during crystallization. *Applied Thermal Engineering*, 139, 203-212. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.068> .
8. X. Liu , Q. Zhong , J. Wang , X. Ji , Y. Jia , Y. Xu & L. Li (2011) Study on Ammonium Sulfate Crystallization in the Ammonium Desulphurization Process in a Coal-based Power Plant in the Petrochemical Industry, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33:22, 2027-2035, doi: <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.499412> .
9. Kornienko Y.M., Martyniuk O.V. (2011) “*Izotermichna krystalizatsiia sulfatu amoniiu z orhanichnymy domishkamy*” [Isothermal crystallization of ammonium sulfate with organic impurities]. *Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia*. T. 8, № 2. p. 16–19.