

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 661.152.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-53-62>Поступила в редакцию 09.02.2023
Received 09.02.2023**О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, М. С. Мохорт, А. А. Бышик***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АММОНИЗИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$**

Аннотация. Приведены результаты исследований реологических свойств аммонизированных суспензий в системе $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 80–95 °С и мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ от 0,6 до 1,6. Результаты исследований позволили установить, что различия в содержании сульфат- и фосфат-ионов в системе $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ приводит к существенному изменению растворимости и положению полей кристаллизации и, как следствие, к изменению вязкости. Для обеспечения необходимой подвижности суспензии после первой стадии нейтрализации для каждой марки удобрений должен поддерживаться оптимальный интервал мольного соотношения $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$. Максимальное значение вязкости характерно для удобрений, для которых это соотношение близко к эквимольному и снижается по мере его возрастания. Установлено, что каждой марке и мольному соотношению $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ соответствует определенный интервал значений избыточной влаги, которую можно удалить при сохранении достаточной подвижности системы. Наибольшими показателями по возможному количеству удаляемой влаги обладают марки с меньшим отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. С увеличением степени аммонизации наблюдается возрастание вязкости и резкое снижение избыточной влаги, которая может быть удалена для всех исследуемых марок. Результаты будут использованы при разработке новой технологии получения комплексных удобрений типа сульфаммофоса и НРК-удобрений на основе стадийной аммонизации кислот.

Ключевые слова: комплексные минеральные удобрения, фосфаты аммония, нейтрализация, гранулирование и сушка, влагосъем, реологические свойства, вязкость

Для цитирования. Исследование реологических свойств аммонизированных суспензий в системе $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ / О. Б. Дормешкин [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 53–62. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-53-62>

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, M. S. Mokhart, A. A. Byshyk*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AMMONIZED
SUSPENSIONS IN THE $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM**

Abstract. The results of studies of rheological properties of ammonized suspensions in the $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system in the temperature range of 80–95 °С and the $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ mole ratio from 0.6 to 1.6 are presented. The results of the studies made it possible to establish that differences in the content of sulfate and phosphate ions in the $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system lead to a significant change in the solubility and position of the crystallization fields and, as a result, to a change in viscosity. To ensure the necessary mobility of the suspension after the first neutralization step, an optimal $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ mole ratio interval must be maintained for each fertilizer grade. Maximum viscosity values are characteristic of fertilizers, for which this ratio is close to the equimolar and decreases as it increases. It has been found that each grades and molar ratio of $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ correspond to a certain range of excess moisture values, which can be removed while maintaining sufficient mobility of the system. The highest rates in terms of the possible amount of moisture removed are brands with a lower ratio of $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. With an increase in the degree of ammonization, there is an increase in viscosity and a sharp decrease in excess moisture, which can be removed for all tested brands. The obtained results will be used in the development of new technology for obtaining complex fertilizers such as sulfoammophos and NPK fertilizers based on staged ammonization of acids.

Keywords: complex mineral fertilizers, ammonium phosphates, neutralization, granulation and drying, moisture removal, rheological properties, viscosity

For citation. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Investigation of rheological properties of ammonized suspensions in the $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 53–62 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-53-62>

Введение. Производство фосфатов аммония начало развиваться по историческим меркам совсем недавно. Первый завод по производству фосфатов аммония на основе экстракционной фосфорной кислоты в Канаде был введен в 1937 г. [1]. В настоящее время фосфаты аммония и комплексные удобрения на их основе прочно заняли лидирующие позиции среди всех видов фосфорсодержащих удобрений. Так, мировые мощности по производству удобрений на основе фосфатов аммония в 2019 г. составили 14,81 млн т действующего вещества (д. в.) по моноаммонийфосфату (МАР) и 29,19 млн т д. в. по диаммонийфосфату (DAP) [2]. В 2021 г. Россией было поставлено на экспорт 4,05 млн т фосфатов аммония (МАР и DAP) и 5,93 млн т NPK-удобрений [3]. Такой интерес к удобрениям на основе фосфатов аммония среди производителей и потребителей обусловлен следующими причинами: высокое содержание основных питательных веществ и эффективность на всех основных видах почв под большинство сельскохозяйственных культур, использование в качестве полупродукта для организации производства комплексных удобрений с любым заданным потребителями соотношением питательных веществ, простота технологии и возможность переработки низкоконцентрированных видов фосфатных руд, минимальная среди всех видов фосфорсодержащих удобрений стоимость транспортировки в расчете на единицу д. в., хорошие физико-механические свойства.

Как показал анализ основных мировых тенденций развития производства фосфорсодержащих минеральных удобрений, важнейшим направлением является дальнейшее наращивание мощностей как по производству фосфатов аммония, так и NPK-удобрений на их основе. Так, мощности цеха сложно-смешанных удобрений ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) – крупнейшего производителя удобрений на основе фосфатов аммония Беларуси возросли с 80 тыс. т в 2010 г. до 180 тыс. т в 2022 г. Однако дальнейшее увеличение мощностей требует существенного изменения технологического процесса. Это обусловлено тем, что, как показал анализ, лимитирующей стадией технологического процесса является процесс сушки на этапе гранулирования и сушки, характеризующийся величиной удельного влагосъема. Как видно из рис. 1, при существующей одностадийной схеме аммонизации все количество воды, поступающее в систему, после нейтрализации подается на стадию гранулирования и сушки. Таким образом, увеличение мощности потребует значительных инвестиций для установки дополнительной линии гранулирования и сушки либо замены данного оборудования и строительства нового отделения.

В целях снижения количества поступающей на стадию грануляции и сушки воды и, соответственно, снижения величины требуемого влагосъема, возможна организация стадийной аммонизации, предусматривающей возможность промежуточного удаления значительного количества влаги и снижение нагрузки на сушку (рис. 2). Процессы стадийной нейтрализации достаточно подробно описаны в литературе [4] и широко используются применительно для получения

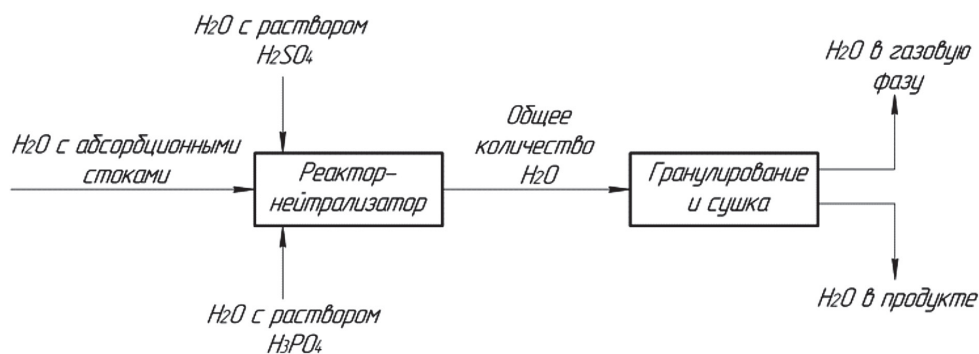


Рис. 1. Распределение воды при одностадийной (существующей) схеме аммонизации

Fig. 1. Water distribution in a one-stage (existing) ammonization scheme

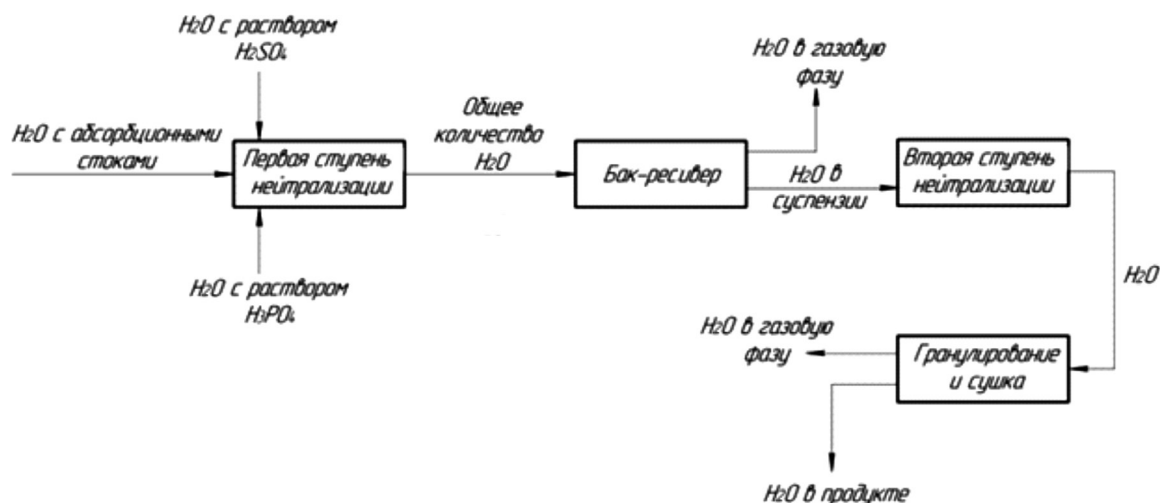


Рис. 2. Распределение воды при стадийной (предлагаемой) схеме аммонизации
 Fig. 2. Water distribution in staged (proposed) ammonization scheme

аммофоса на основе аммонизации экстракционной фосфорной кислоты. В то же время имеются отдельные сведения о возможности стадийной нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот [5], причем предлагается введение серной кислоты на второй ступени нейтрализации после аммонизации фосфорной кислоты (пат. 2126374 РФ).

При одностадийной схеме аммонизированная суспензия вводится непосредственно в гранулятор, тогда как стадийная схема требует поддержания подвижности и хорошей текучести суспензии после первой стадии аммонизации. Если данные о реологических свойствах суспензий на основе фосфатов аммония в широком интервале мольных соотношений и величин рН хорошо изучены и представлены в литературе [6–8], то сведения о реологических свойствах аммонизированных суспензий на основе использования смеси фосфорной и серной кислот отсутствуют.

Имеются отрывочные данные о вязкости аммонизированных суспензий на основе экстракционной фосфорной кислоты, содержащей малое количество серной кислоты (до 3 %) за счет неполного разложения фосфатного сырья, а также результаты исследований реологических свойств реакционных пульп, образующихся при нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот конверсионным мелом [9], которые отмечают значительный взаимный высаливающий эффект образующихся при аммонизации фосфатов и сульфата аммония и существенное отличие в реологических свойствах аммонизированных суспензий.

Таблица 1. Тепловые эффекты реакции аммонизации кислот и количество испаряемой воды
 Table 1. Thermal effects of acid ammonization and evaporated water amount

Реакция	Тепловой эффект, МДж/кмоль	Испаряется воды, кг/кмоль
$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$	275,60	122,49
$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$	98,76	43,89
$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$	80,90	35,96

Как видно из табл. 1, рассчитанные тепловые эффекты и количество испаряемой воды при аммонизации серной кислоты значительно выше по сравнению с фосфорной кислотой, что позволяет удалять значительную часть воды в газовую фазу после первой ступени аммонизации, а также варьировать состав получаемых марок удобрений.

В связи с изложенным целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, является изучение реологических свойств суспензий, образующихся при стадийной аммонизации смеси минеральных кислот в системе $NH_4^+ - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} - H_2O$ для различных марок NP- и NPK-удобрений, обоснование оптимальных технологических параметров аммонизации

и способов ввода компонентов, обеспечивающих подвижность образующейся на первой стадии аммонизированной суспензии, а также промежуточное удаление в газовую фазу основного количества воды.

Методика эксперимента и методы исследования. Объектами исследования являлись аммонизированные суспензии, полученные при нейтрализации смеси серной и экстракционной фосфорной кислот водным раствором аммиака с их последующей упаркой (упариванием) до расчетного содержания воды.

При проведении исследований использовали следующие технические продукты и полупродукты промышленного производства, химические реактивы: серная кислота техническая первого сорта (ГОСТ 2184-77) производства ГХЗ с массовой долей H_2SO_4 93,7 %; упаренная экстракционная фосфорная кислота (УЭФК) производства ГХЗ с массовой долей P_2O_5 48,02 %; аммиак водный квалификации «ч. д. а.» (ГОСТ 3760-79) с массовой долей NH_3 25 %.

Данные по расходу исходных реагентов, составу и содержанию влаги промежуточных продуктов, позволяющие моделировать процессы аммонизации фосфорных кислот на первой и второй стадиях, а также в промежуточном баке-ресивере (рис. 2), получены на основе рассчитанных материальных балансов процесса двухстадийной аммонизации смеси экстракционной фосфорной и серной кислот с учетом регламентируемых в цехе сложно-смешанных удобрений ГХЗ норм технологического режима для исследуемых марок NPK-удобрений (16 : 16 : 16; 14 : 28; 10 : 20 : 20; 8 : 24 : 24).

Получение суспензии проводили в химическом реакторе путем аммонизации смеси серной и экстракционной фосфорной кислот водным раствором аммиака. Поскольку серная кислота является значительно более сильной (константа диссоциации K_D для H_2SO_4 равна $0,97 \cdot 10^{-2}$, для $H_3PO_4 - 6,58 \cdot 10^{-8}$ [10]), то в процессе нейтрализации смеси кислот аммиак в первую очередь будет взаимодействовать с серной кислотой и далее с фосфорной с образованием фосфатов аммония различной степени замещенности в зависимости от мольного соотношения реагентов и величины pH. Именно поэтому основным варьируемым параметром при проведении аммонизации смеси кислот являлось мольное соотношение $NH_3 : H_3PO_4$.

Полученная суспензия упаривалась до содержания воды, количество которой соответствует результатам расчета технологических балансов по содержанию влаги. Количество введенного аммиака и воды определялось по изменению массы системы.

Для определения вязкости фосфатных суспензий использовался ротационный вискозиметр Brookfield DV-II+ (США). Исследуемые суспензии являются псевдопластичными неньютоновскими жидкостями [11], поэтому эксперименты проводили при постоянной скорости вращения шпинделя. Точность измерения вязкости: $\pm 1,0$ %. Измерения вязкости осуществляли при температурах 80, 90 и 95 °С. Для достоверности полученных результатов проводилась серия параллельных измерений с заданным доверительным интервалом, за истинное значение принималось среднее арифметическое значение.

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США).

Результаты и их обсуждение. На первом этапе исследований изучена зависимость вязкости образующихся при нейтрализации суспензий от мольного соотношения $NH_3 : H_3PO_4$ для отдельных марок удобрений при различном соотношении вводимых серной и фосфорной кислот. Задачей второго этапа явилось установление оптимального количества влаги, которое может быть удалено после первой ступени нейтрализации без потери текучести аммонизированных суспензий.

Анализ данных зависимости вязкости суспензий от мольного соотношения $NH_3 : H_3PO_4$ (рис. 3) позволяет сделать вывод, что количественные показатели вязкости аммонизированных суспензий для отдельных марок удобрений при использовании аналогичных исходных реагентов и режиме аммонизации существенно варьируются. Так, если при увеличении мольного отношения $NH_3 : H_3PO_4$ с 0,6 до 0,9 для марки 14 : 28 значение вязкости возросло с 65,7–61,7 до 314,8–141,7 мПа · с (для 80 и 95 °С соответственно), то для марки 10 : 20 : 20 увеличение вязкости составило от 112,2–90,6 до 915,8–589 мПа · с.

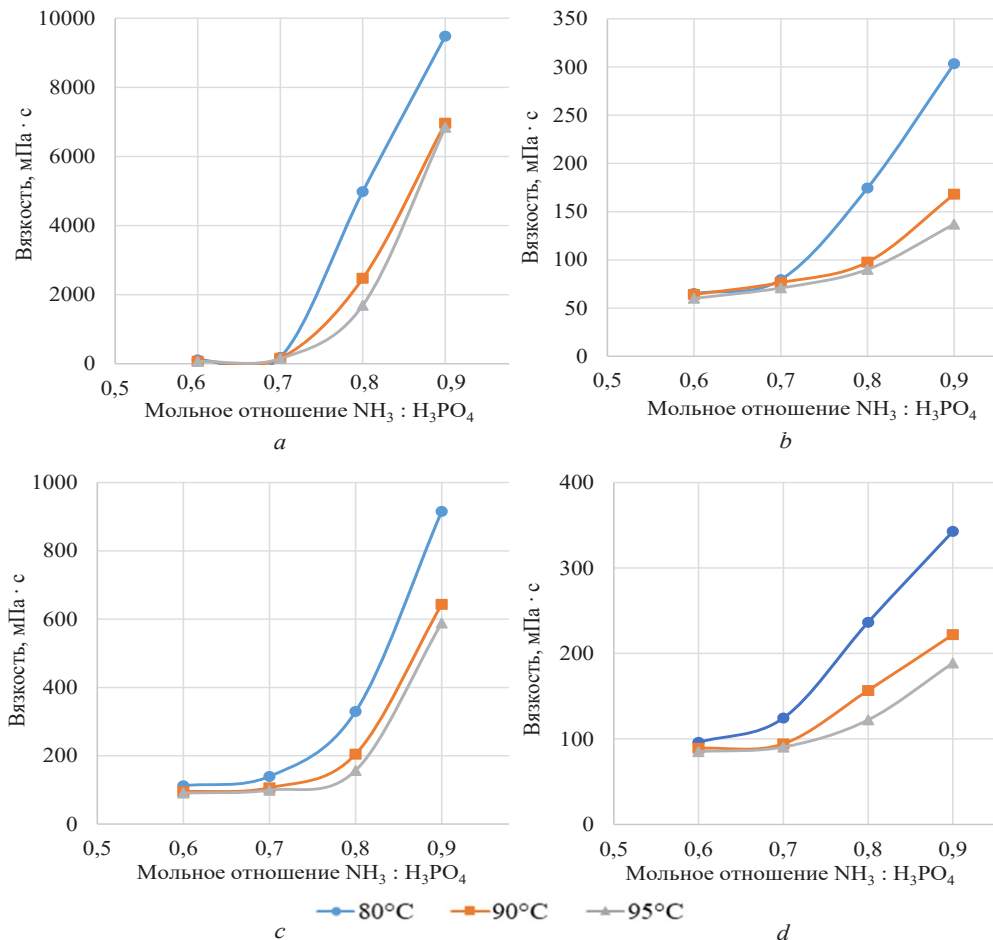
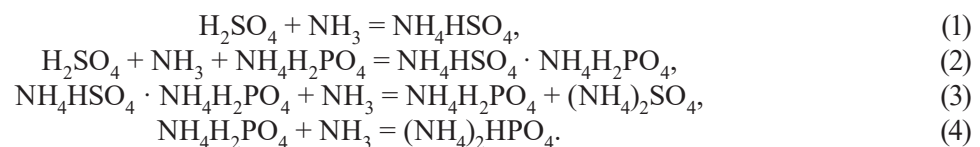


Рис. 3. Зависимость вязкости суспензии от мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ от температуры для различных марок удобрений: *a* – марка 16 : 16 : 16; *b* – марка 14 : 28, *c* – марка 10 : 20 : 20, *d* – марка 8 : 24 : 24

Fig. 3. Dependence of the viscosity of the suspension on the molar ratio of $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ on the temperature for different fertilizer grades: *a* – grade 16 : 16 : 16; *b* – grade 14 : 28, *c* – grade 10 : 20 : 20, *d* – grade 8 : 24 : 24

Наибольшее возрастание вязкости до 910–9870 мПа · с при мольном соотношении 0,9 отмечено для марки 16 : 16 : 16. Для всех исследуемых марок удобрений резкий скачок значений вязкости отмечается при значении мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ выше 0,7. Столь существенные различия реологических свойств для отдельных марок удобрений в интервале 0,7–0,9, вероятно, обусловлены различием в растворимости образующихся в системе $\text{NH}_3\text{--PO}_4\text{--SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ соединений при изменении количественного соотношения поступающих на аммонизацию кислот. Как видно из данных табл. 2, наиболее близкое к эквимольному соотношение кислот отмечается для марки 16 : 16 : 16. Значения вязкости для этой марки удобрений максимальны, тогда как для марки 8 : 24 : 24, характеризующейся минимальными значениями вязкости во всем интервале изменения мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, массовое соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ максимально и составляет 3,62.

Основные реакции, протекающие в процессе аммонизации при получении фосфатов аммония и аммофоса, приведены в табл. 1. Однако, как установлено в работах А. В. Кононова и Л. И. Евдокимовой [8], в процессе аммонизации указанных кислот при низких значениях рН дополнительно протекают следующие реакции:



Т а б л и ц а 2. Соотношения кислот на первой стадии аммонизации

Table 2. Acid ratios at the first stage of ammonization

Марка удобрения	Соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$, мас. ч.
16 : 16 : 16	1,106
10 : 20 : 20	1,350
14 : 28	1,329
8 : 24 : 24	3,620

Данные по взаимной растворимости солей MAP, DAP и сульфата аммония, полученные на основе изученной Ю. С. Мищенко пятикомпонентной системы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [1], указывают, что для получения наиболее подвижной суспензии на первой ступени процесс аммонизации необходимо вести с таким расчетом, чтобы степень нейтрализации второго водородного иона фосфорной кислоты составляла 50–60 %, при которой суммарная растворимость указанных солей максимальна. Кроме того, по мере роста концентрации сульфата аммония содержание DAP в насыщенных растворах снижается, что указывает на селективное высаливающее действие сульфата аммония, а также MAP в присутствии сульфата аммония по отношению к DAP [1].

Результаты рентгенофазового анализа образцов удобрений марки 16 : 16 : 16 в интервале изменения мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ от 0,6 до 1,6 подтверждают представленные выше выводы о характере протекающих процессов и их влиянии на реологические свойства суспензий. В частности, при мольном соотношении, равном 0,6, соответствующем величине pH суспензии 1,25, основной фазой является двойная соль $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. При мольном соотношении 0,9 и величине pH суспензии в интервале 3,5–3,6 в качестве основных фаз присутствуют сульфат аммония и MAP наряду с двойной солью, а при мольном соотношении 1,0 интенсивность пиков, соответствующих $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, значительно снижена и близка к фону. Основными фазами при мольном соотношении 1,6 являются сульфат аммония, MAP и DAP (рис. 4). Полученные данные доказывают, что причиной слеживаемости сульфоаммофоса не может являться наличие в конечном продукте гигроскопичных солей $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и NH_4HSO_4 , как указывают авторы (пат. 2407727 РФ), поскольку конечными фазами продукта после второй стадии нейтрализации согласно реакциям 3 и 4 являются $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Таким образом, различия в содержании сульфат- и фосфат-ионов в системе $\text{NH}_3 - \text{PO}_4 - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ для исследуемых марок удобрений приводят к существенному изменению растворимости и положению полей кристаллизации и, как следствие, к изменению вязкости. Следовательно, для обеспечения необходимой подвижности суспензии после первой стадии нейтрализации для каждой марки удобрений должен поддерживаться оптимальный интервал мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$.

Важной задачей исследования являлось определение количества воды, которую можно удалить в газовую фазу после первой стадии аммонизации при сохранении подвижности суспензии. Исследование зависимости вязкости от количества остаточной воды в системе проводилось при температуре 95 °С. Полученные данные (табл. 3) показывают, что каждой марке и мольному соотношению $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ соответствует определенный интервал значений избыточной влаги, которую можно удалить при сохранении достаточной подвижности системы. Наибольшими показателями по возможному количеству удаляемой влаги обладают марки с меньшим отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. С увеличением степени аммонизации наблюдается возрастание вязкости и резкое снижение избыточной влаги, которая может быть удалена для всех исследуемых марок.

Так, для марки 16 : 16 : 16 сохранение подвижности суспензии возможно только для мольных отношений 0,6 и 0,7 при удалении не более 10 % влаги (от массы суспензии), а в случае поддержания на первой стадии нейтрализации мольных отношений 0,8 и 0,9 требуется дополнительное введение жидкой фазы, тогда как для марок 14 : 28 и 8 : 24 : 24 при мольном соотношении, равном 0,6, количество удаляемой влаги без потери текучести может достигать 35 %. Представленные выше результаты получены при введении всей нормы серной кислоты на первой ступени

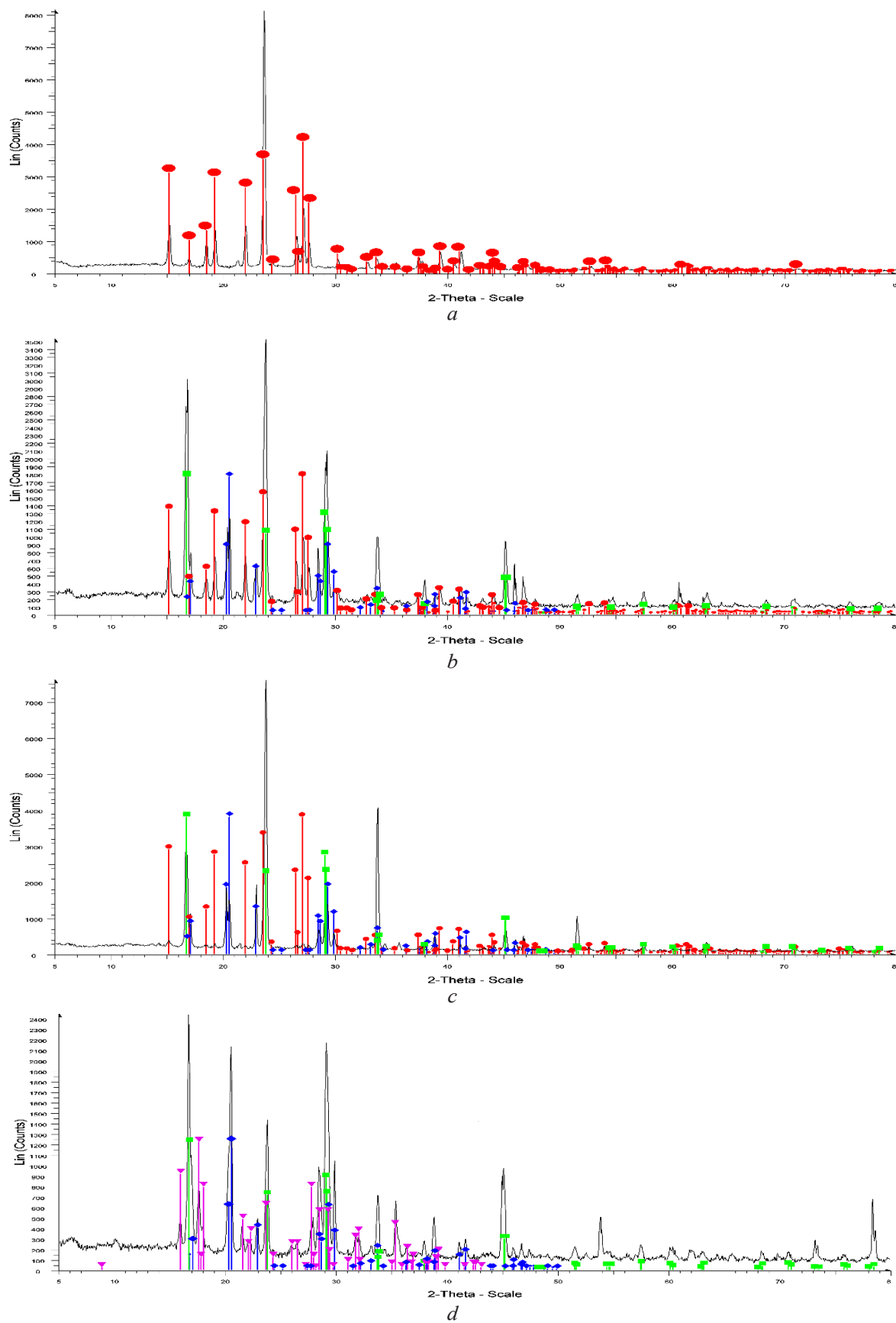


Рис. 4. Рентгенограммы образцов при различном мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$: $a - 0,6$; $b - 0,9$; $c - 1,0$; $d - 1,6$

Fig. 4. X-ray diffractograms of the samples at different $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ molar ratio: $a - 0,6$; $b - 0,9$; $c - 1,0$; $d - 1,6$

нейтрализации. В то же время для марок удобрений, характеризующихся высокой вязкостью суспензий после первой ступени нейтрализации, возможна организация дробного введения серной кислоты на первой и второй стадиях, что позволит удалить большее количество воды из системы при сохранении необходимой текучести и избегания нарушения технологического процесса.

Т а б л и ц а 3. Зависимость вязкости аммонизированной суспензии от количества удаленной влаги для различных марок удобрений

Table 3. Dependence of the viscosity of the ammonized suspension on the amount of moisture removed for different grades of fertilizers

Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$	Количество удаленной влаги, %												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70
марка 16 : 16 : 16													
0,6	64,0	73,0	357	1 324	3 219	7 856	кристаллизация (к)						
0,7	148,6	179,2	736	3 321	6 791	к							
0,8	1 690	2 861	5 940	к									
0,9	6 840	к											
марка 14 : 28													
0,6	60,0	73	78,2	86	120	146,2	240	316,5	654	1 200	2 002	3 865	7 600
0,7	70,8	81,2	90,1	105,4	140	216,8	448	956	2 258	5 800	8 690	к	
0,8	90,0	156	205	450	2 780	5 870	9 560	к					
0,9	137	196,2	617	2 770	7 532	к							
марка 10 : 20 : 20													
0,6	90,6	115,2	154,2	198	218,3	473	566,9	1 083	3 411	7 846	к		
0,7	99,1	145,2	253,3	389,9	784,4	1 387	2 401	3 801	8 947	к			
0,8	156,9	309,9	523,6	885,5	1 546	3 349	6 842	к					
0,9	589	901,2	1 644	5 016	8 766	к							
марка 8 : 24 : 24													
0,6	85,3	95,6	117,7	154,1	173,3	185,1	190,6	240,2	978,2	2 489	4 721	9 894	к
0,7	90,6	134,8	189,1	385,1	526,9	800,2	1 376	3 210	7 994	к			
0,8	122,3	337,8	646,2	1 894	3 214	5 886	к						
0,9	188,8	355	788,8	3 214	8 901	к							

По результатам проведенных экспериментов был рассчитан баланс по воде для одностадийной (табл. 4) и стадийной (табл. 5) аммонизации для марки 16 : 16 : 16, который подтвердил преимущество стадийной организации процесса. В частности, количество влаги, которое может быть удалено после первой стадии, составляет 79,73 % от общего количества введенной в систему влаги, что позволяет повысить производительность процесса на базе существующего оборудования.

Т а б л и ц а 4. Распределение воды при одностадийной аммонизации

Table 4. Water distribution during with one-stage ammonization

Статья прихода	Доля воды от общего количества, %	Статья расхода	Доля воды от общего количества, %
Аммонизация смеси кислот			
1. С фосфорной кислотой 2. С серной кислотой 3. Абсорбционные стоки	25,35 3,66 70,99	1. В составе суспензии на грануляцию	100
Гранулирование продукта			
1. В составе суспензии на грануляцию	100	1. В составе гранулята 2. В газовую фазу	13,04 86,96
Сушка гранулята			
1. В составе гранулята	13,04	1. В составе продукта 2. В газовую фазу	1,49 11,55

Таблица 5. Распределение воды при стадийной аммонизации

Table 5. Water distribution during staged ammonization

Статья прихода	Доля воды от общего количества, %	Статья расхода	Доля воды от общего количества, %
Первая стадия аммонизации			
1. С фосфорной кислотой	27,52	1. В составе суспензии в бак-ресивер	100
2. С серной кислотой	3,97		
3. Абсорбционные стоки	68,51		
Ресивер			
1. В составе суспензии в ресивер	100	1. В составе суспензии на вторую стадию аммонизации	20,27
		2. В газовую фазу	79,73
Вторая стадия аммонизации			
1. В составе суспензии на вторую стадию аммонизации	20,27	1. В составе суспензии на грануляцию	20,27
Гранулирование продукта			
1. В составе суспензии на грануляцию	20,27	1. В составе гранулята	11,03
		2. В газовую фазу	9,24
Сушка гранулята			
1. В составе гранулята	11,03	1. В составе продукта	1,62
		2. В газовую фазу	9,41

Заключение. Результаты исследований, полученные при выполнении работы в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», позволили установить, что различия в содержании сульфат- и фосфат-ионов в системе $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ приводят к существенному изменению растворимости и положению полей кристаллизации и, как следствие, к изменению вязкости. Для обеспечения необходимой подвижности суспензии после первой стадии нейтрализации для каждой марки удобрений должен поддерживаться оптимальный интервал мольного соотношения $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$. Максимальные значения вязкости характерны для удобрений, для которых это соотношение близко к эквимольному и снижается по мере его возрастания. Установлено, что каждой марке и мольному соотношению $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ соответствует определенный интервал значений избыточной влаги, которую можно удалить при сохранении достаточной подвижности системы. Наибольшими показателями по возможному количеству удаляемой влаги обладают марки с меньшим отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. С увеличением степени аммонизации наблюдается возрастание вязкости и резкое снижение избыточной влаги, которая может быть удалена для всех исследуемых марок.

Полученные результаты будут использованы при разработке новой технологии получения комплексных удобрений типа сульфоаммофоса и NPK-удобрений на основе стадийной аммонизации кислот.

Список использованных источников

1. Дохолова, А. Н. Производство и применение фосфатов аммония / А. Н. Дохолова, В. Ф. Кармышов, Л. В. Сидорина. – М.: Химия, 1986. – 255 с.
2. Волкова, А. В. Рынок минеральных удобрений-2019 / А. В. Волкова. – М.: Выс. шк. экономики, 2019. – 52 с.
3. Рынок минеральных удобрений в 2022 году: государственное регулирование и санкции [Электронный ресурс] // Delovoy Profil. – Режим доступа: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-mineralnykh-udobreniy-v-2022-godu-gosudarstvennoe-regulirovanie-i-sanktsii/>. – Дата доступа: 11.01.2023.
4. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. М.: Химия, 1988. – 320 с.
5. Пагалешкин, Д. А. Пути реализации принципов наилучших доступных технологий применительно к производству сложных сульфатсодержащих NPK/NPKS-удобрений / Д. А. Пагалешкин // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания ин-та: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 277–284.
6. Кочетков, В. Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник / В. Н. Кочетков. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

7. Akiyama, T. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry From Wet-process Phosphoric Acid / T. Akiyama, J. Ando // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 45, № 9. – P. 2915–2920. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.2915>
8. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. – М.: Химия, 1997. – 463 с.
9. Реологические свойства реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрения марки 0-20-20-5(S) / П. С. Федотов [и др.] // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания ин-та: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 65–71.
10. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
11. Дормешкин, О. Б. Реологические свойства карбамидсодержащих суспензий при получении комплексных NPK и NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин // Хим. технология. – 2016. – № 12. – С. 538–543.

References

1. Dokholova A. N., Karmyshov V. F., Sidorina L. V. *Production and application of ammonium phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 255 p. 2 (in Russian).
2. Volkova A. V. *Market of mineral fertilizers-2019*. Moscow, High School of Economics, 2019. 52 p. (in Russian).
3. *The mineral fertilizer market in 2022: government regulation and sanctions*. Delovoy Profil. Available at: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-mineralnykh-udobreniy-v-2022-godu-gosudarstvennoe-regulirovanie-i-sanktsii/> (accessed 11.01.2023) (in Russian).
4. Kononov A. V., Sterlin V. N., Evdokimova L. I. *Fundamentals of complex fertilizer technology*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p. (in Russian).
5. Pagaleshkin D. A. Ways to implement the principles of best available technologies for the production of complex sulfate-containing NPK/NPKS fertilizers. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta. T. 2 [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation. Vol. 2]*. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 277–284 (in Russian).
6. Kochetkov V. N. *Phosphorus-containing fertilizers. Directory*. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 400 p. (in Russian).
7. Akiyama T., Ando J. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry From Wet-process Phosphoric Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, vol. 45, no. 9, pp. 2915–2920. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.2915>
8. Evenchik S. D., Brodskiy A. A. (eds.). *Technology of phosphorus and complex fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1997. 463 p. (in Russian).
9. Fedotov P. S., Norov A. M., Pagaleshkin D. A., Ovchinnikov K. N. Rheological properties of reaction pulps formed in the process of obtaining PKS-fertilizer grade 0-20-20-5(S). *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta. T. 2 [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation. Vol. 2]*. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 65–71 (in Russian).
10. *New handbook of chemist and technologist. Chemical balance. Solution properties*. St. Petersburg, Professional Publ., 2004. 998 p. (in Russian).
11. Dormeshkin O. B. Rheological properties of urea-containing suspensions in the preparation of complex NPK and NPKS fertilizers. *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*, 2016, no. 12, pp. 538–543 (in Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Мохорт Марк Сергеевич – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Бышик Александр Александрович – инженер. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fxguru29@gmail.com

Information about the authors

Dormeshkin Oleg B. – D. Sc. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrei N. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Mokhart Mark S. – Graduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Byshyk Alexander A. – Engineer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fxguru29@gmail.com