

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 661.846.532.932
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-86-92>Поступила в редакцию 29.05.2018
Received 29.05.2018**Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько,
В. В. Шевчук, Е. В. Лаевская, С. В. Буча***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ШЕНИТА ИЗ НАСЫЩЕННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ**

Аннотация. В лабораторных условиях исследовано влияние скорости охлаждения и перемешивания на процесс кристаллизации шенита из насыщенных солевых растворов. Установлено, что по мере увеличения скорости охлаждения и скорости перемешивания системы наблюдается существенное сокращение индукционного периода кристаллизации шенита. Размер кристаллов шенита при уменьшении скорости охлаждения в 5 раз увеличивается в среднем в 2,5–3,0 раза. Увеличение скорости перемешивания приводит к образованию мелкокристаллического осадка (размер кристаллов 10–20 мкм).

Ключевые слова: шенит, кристаллизация, пересыщение, скорость охлаждения, перемешивание, размер кристаллов

Для цитирования. Кристаллизация шенита из насыщенных солевых растворов / Д. В. Чередниченко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 86–92. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-86-92>

D. V. Cherednichenko, P. D. Varabyou, N. P. Krutko, V. V. Shevchuk, E. V. Layeuskaya, S. V. Bucha*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***CRYSTALLIZATION OF SCHOENITE FROM SATURATED SALT SOLUTIONS**

Abstract. Influence of cooling and mixing rate on the process of schoenite crystallization from saturated salt solutions was investigated in laboratory conditions. It was established that as the system's cooling rate and mixing speed increase, a significant decrease of the induction period of schoenite crystallization is observed. Fivefold increase of the cooling rate increases sizes of schoenite crystals by an average of 2.5–3.0. Mixing rate increase leads to the formation of a fine crystalline precipitate (crystal size 10–20 μm).

Keywords: schoenite, crystallization, supersaturation, cooling rate, mixing, crystal size

For citation. Cherednichenko D. V., Varabyou P. D., Krutko N. P., Shevchuk V. V., Layeuskaya E. V., Bucha S. V. Crystallization of schoenite from saturated salt solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 86–92 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-86-92>

Введение. Процесс кристаллизации шенита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ из насыщенных солевых растворов является одним из способов его выделения из щелоков калийных солей с последующим разложением и образованием сульфата калия [1]. Для реализации данного процесса используются вакуум-кристаллизаторы непрерывного действия или комплексная технологическая цепочка из вакуум-кристаллизаторов и поверхностных кристаллизаторов с принудительным охлаждением [2]. Для выбора способа кристаллизации, обоснования режима работы и типа оборудования необходимо располагать данными по термодинамическим характеристикам (растворимость, теплоемкость, теплоты растворения и испарения) и основным закономерностям процесса. При этом должны быть учтены факторы, определяющие скорость зародышеобразования и роста кристаллов, их состав и геометрические параметры.

В литературе достаточно подробно описаны механизмы процесса кристаллизации солей и некоторых кристаллогидратов из растворов [3–5]; общим условием, необходимым для выделения

кристаллов из раствора, является наличие пересыщения или переохлаждения раствора. Вместе с тем кристаллизация двойных солей и, в частности, шенита практически не изучена. Большинство работ, посвященных кристаллизации шенита, описывают общий подход к процессу получения, содержанию примесей, аппаратурному оформлению и другим практическим вопросам.

Цель настоящей работы – изучение процессов образования и роста кристаллов шенита из насыщенных растворов в зависимости от скорости охлаждения (скорости нарастания пересыщения) и интенсивности механического воздействия. Данные параметры являются основными факторами управления процессами кристаллизации шенита при условии стабильности исходного состава щелока.

Экспериментальная часть. Модельная система для проведения исследований выбрана на основании литературных данных [10]. Точка, соответствующая составу исходного раствора, определена по диаграмме насыщения системы по шениту при 40 °С. Данная температура является граничной для кристаллизации шенита. При более высоких температурах из насыщенных солевых растворов вместо шенита кристаллизуется четырехводный кристаллогидрат – леонит [10]. Для гарантированного снятия насыщения и растворения микрородышей солевой раствор нагревали до температуры 40 °С и выдерживали в течение 2 ч, после чего в процессе кристаллизации щелок охлаждали до 20 °С. Выбор нижней границы температуры обусловлен техническими возможностями промышленно доступных систем охлаждения. Для приготовления щелока использовали химически чистые соли K_2SO_4 (ГОСТ 4145-74) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4523-77).

В работе использовали кристаллизатор Syrris Atlas Potassium, оборудованный системой охлаждения. В ходе опытов изменяли скорость охлаждения смеси согласно заданному температурному режиму, который устанавливали с помощью компьютерного управления. Изменение температуры в реакторе фиксировали по температурному датчику производства компании Syrris. О ходе процесса кристаллизации судили по изменению светопоглощения реакционной смеси, которое определяли нефелометрическим методом с помощью датчика мутности. Данные датчиков записывались в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения Atlas 1.4. Для исследования влияния скорости перемешивания на процессы кристаллизации была проведена серия опытов с различной скоростью вращения мешалки – 300, 600 и 900 об/мин. Температурные режимы процесса кристаллизации шенита представлены в таблице.

Температурные режимы экспериментов по кристаллизации шенита
Temperature regimes of experiments on the crystallization of shoenite

Номер серии эксперимента	Длительность стадии охлаждения, мин	Длительность стадии выдержки, мин	Скорость охлаждения, град/мин	Общая длительность опыта, мин
1	20	80	1,0	100
2	30	70	0,67	100
3	60	40	0,33	100
4	100	100	0,2	200

Фотографии кристаллов были получены на электронно-сканирующем микроскопе JSM-5610 6 LV (Япония).

Результаты и их обсуждение. Поскольку точка исходного состава находится на линии насыщения, любое снижение температуры ниже 40 °С (в нашем случае) должно привести к состоянию пересыщения системы. На рис. 1 представлена зависимость величины светопоглощения раствора и температуры от времени кристаллизации для серии опытов с максимальной скоростью охлаждения. В общем случае зависимость светопоглощения от температуры (или времени) имеет несколько участков: на начальном участке (зона с нулевым светопоглощением) образование кристаллов фактически не наблюдается, на втором участке (зона медленного роста светопоглощения) наблюдается образование единичных кристаллов, на третьем (зона массовой кристаллизации) – светопоглощение быстро увеличивается, последний, четвертый участок соответствует равновесному состоянию одновременного существования насыщенного при данных условиях раствора и кристаллов.

Кривая светопоглощения на рис. 1 не имеет зоны нулевого светопоглощения, т. е. образование зародышей кристаллизации начинается при температуре около 38 °С через 2–3 мин после

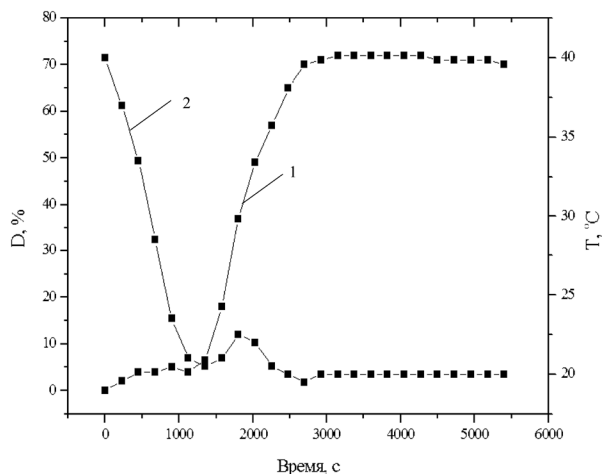


Рис. 1. Зависимость светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени кристаллизации при скорости охлаждения 1,0 град/мин

Fig. 1. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 1.0 deg/min

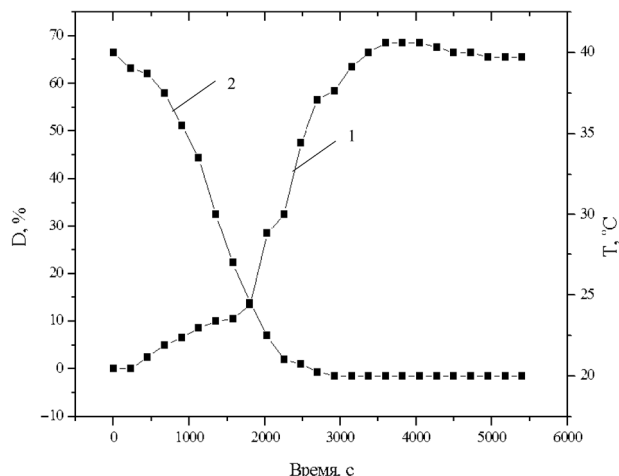


Рис. 2. Зависимость светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени кристаллизации при скорости охлаждения 0,67 град/мин

Fig. 2. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 0.67 deg/min

начала эксперимента. Массовая кристаллизация начинается при температуре 21,5–22,5 °С через 20 мин после начала опыта, фактически после охлаждения раствора до заданной температуры. Процесс кристаллизации шенита сопровождается выделением тепла, о чем свидетельствует экстремум на температурной кривой в зоне массовой кристаллизации (кривая 2). После достижения системой равновесного состояния наблюдается незначительное снижение светопоглощения, связанное, вероятно, с перекристаллизацией и увеличением размера частиц.

На рис. 2–4 представлены аналогичные зависимости для систем серий экспериментов 2–4 (таблица). Как следует из рис. 2, при уменьшении скорости охлаждения до 0,67 град/мин в начальный период времени не наблюдается изменения светопоглощения, индукционный период составляет около 250 с.

Образование зародышей кристаллизации, как и в предыдущем случае, начинается при температуре около 37 °С, массовая кристаллизация – около 27 °С. На температурной кривой отсутствует характерный экстремум что, вероятно, связано с компенсацией тепловыделения процесса кристаллизации системой охлаждения реактора. Пересыщение снимается через 55–65 мин от начала экс-

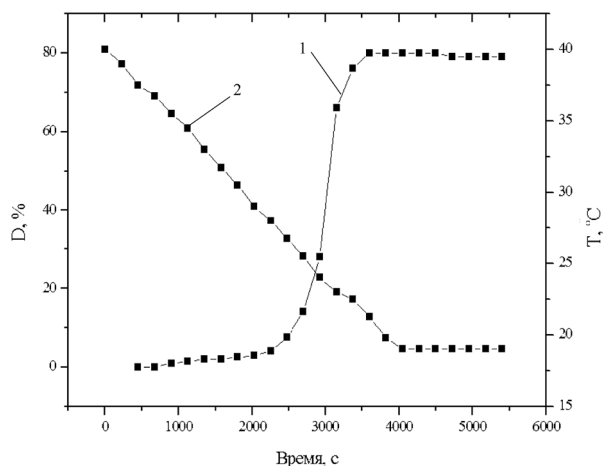


Рис. 3. Зависимость светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени кристаллизации при скорости охлаждения 0,33 град/мин

Fig. 3. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 0.33 deg/min

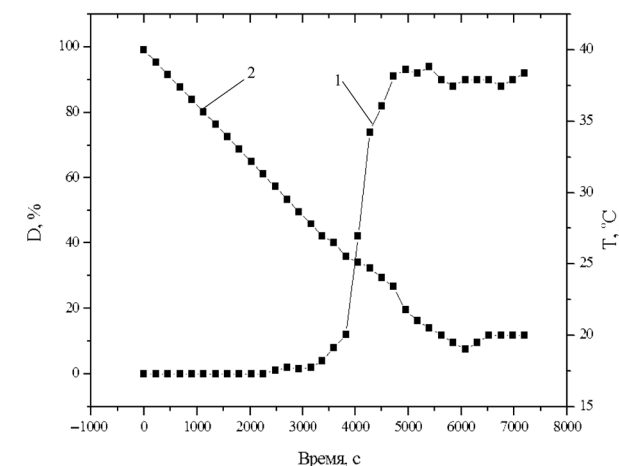


Рис. 4. Зависимость величины светопоглощения (1) и температуры (2) в системе от времени при скорости охлаждения 0,2 град/мин

Fig. 4. Light absorption (1) and temperature (2) in the system vs. crystallization time at cooling rate of 0.2 deg/min

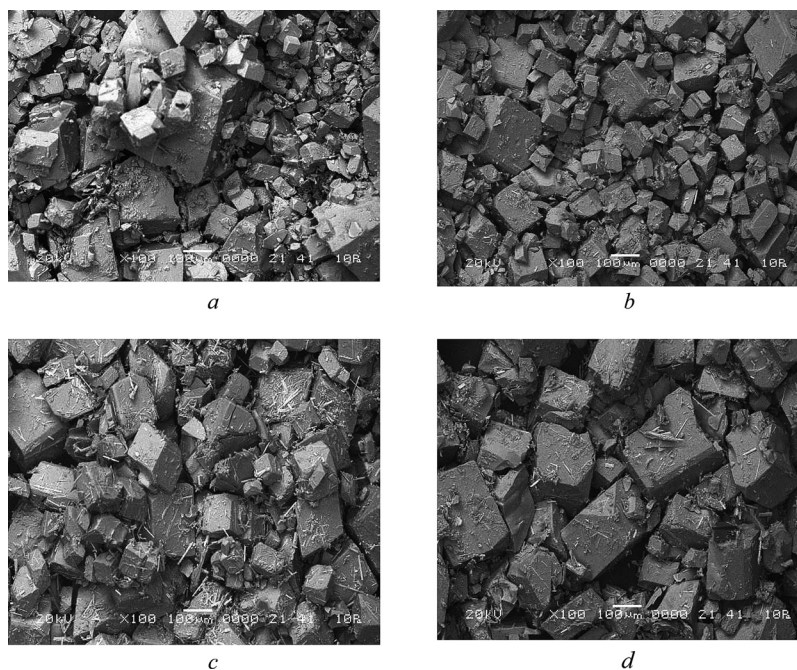


Рис. 5. Фотографии кристаллов шенита, полученных при различных скоростях охлаждения, град/мин:

$a - 1,0; b - 0,67; c - 0,33; d - 0,20$

Fig. 5. Photographs of schoenite crystals obtained at different cooling rates, deg/min:

$a - 1.0; b - 0.67; c - 0.33; d - 0.20$

перимента. С увеличением продолжительности охлаждения индукционный период возрастает, температура образования зародышей кристаллизации снижается до 35–36 °С. Температура начала массовой кристаллизации составляет около 28 °С. Время снятия пересыщения 65–70 мин.

Дальнейшее уменьшение скорости охлаждения, как видно из рис. 3 и 4, приводит к еще большему увеличению индукционного периода системы и снижению температуры образования зародышей кристаллизации до 32–33 °С. Массовая кристаллизация начинается при температуре 27–28 °С. Процесс кристаллизации заканчивается через 75–85 мин еще до завершения охлаждения щелока.

На рис. 5 представлены фотографии кристаллов шенита, полученных при различной скорости охлаждения в идентичных гидродинамических условиях. Из представленных данных следует, что по мере снижения скорости охлаждения раствора увеличивается средний размер кристаллов. При максимальной скорости охлаждения средний размер кристаллов не превышает 100–200 мкм, при этом в составе осадка присутствуют отдельные крупные частицы размером до 500–1000 мкм, образовавшиеся, вероятно, в результате перекристаллизации осадка.

При снижении скорости охлаждения до 0,67 град/мин средний размер частиц незначительно увеличивается. Дальнейшее уменьшение скорости охлаждения позволяет получить кристаллы размером 200–400 мкм при скорости охлаждения 0,33 град/мин и 300–600 мкм при скорости охлаждения 0,2 град/мин. Таким образом, с точки зрения качества образующегося продукта использование низких скоростей охлаждения раствора является предпочтительным.

Изменение гидродинамических условий оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации. На рис. 6 и 7 представлены данные, характеризующие изменение светопоглощения раствора при различных скоростях перемешивания и скорости охлаждения. Увеличение скорости перемешивания приводит к существенному сокращению периода образования зародышей кристаллизации. Эффект более заметен при медленном охлаждении раствора, но проявляется и в случае быстрого охлаждения системы. Так, при скорости охлаждения 0,2 град/мин увеличение скорости перемешивания в 2 и 3 раза способствует сокращению индукционного периода в 1,8 и 2,8 раза.

На рис. 8 представлены фотографии кристаллов, полученных при различной скорости перемешивания.

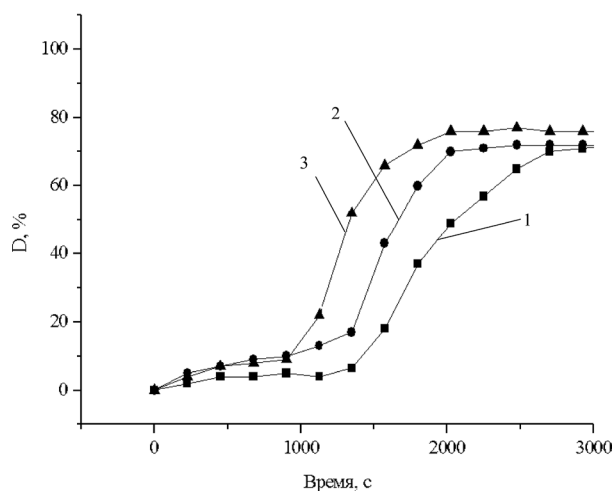


Рис. 6. Светопоглощение системы при скорости охлаждения 1,0 град/мин и различных скоростях перемешивания, об/мин: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900

Fig. 6. Light absorption of the system at cooling rate of 1.0 deg/min and different mixing speeds, rpm: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900

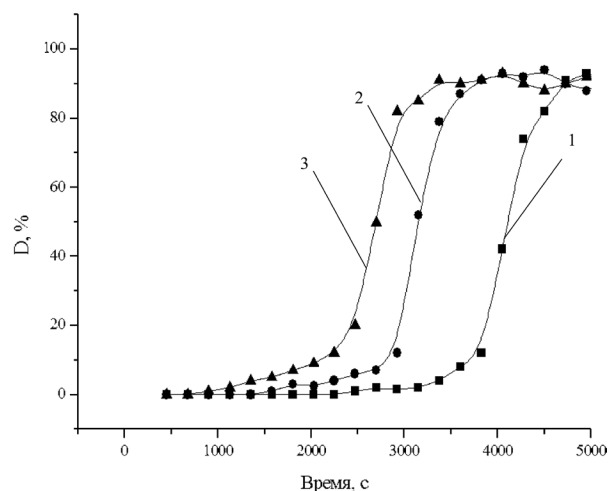
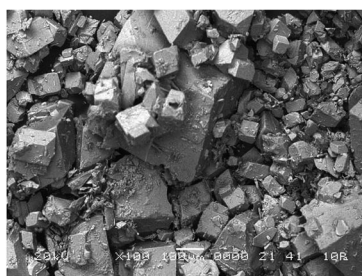
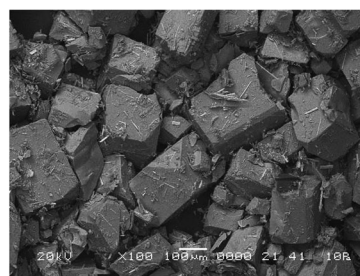


Рис. 7. Светопоглощение системы при скорости охлаждения 0,2 град/мин и различных скоростях перемешивания, об/мин: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900

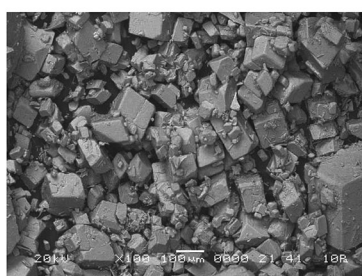
Fig. 7. Light absorption of the system at cooling rate of 0.2 deg/min and different mixing speeds, rpm: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900



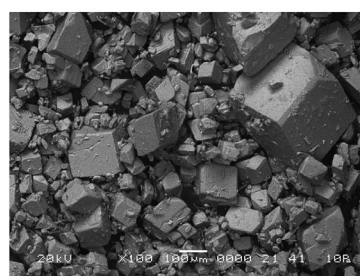
a



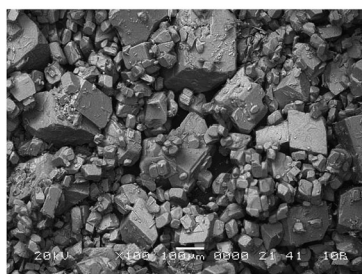
d



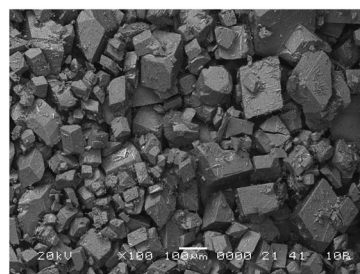
b



e



c



f

Рис. 8. Фотографии кристаллов, полученных в системе при различных скоростях перемешивания и охлаждения (увеличение $\times 100$): a, b, c – 300–600–900 об/мин, 1,0 град/мин; d, e, f – 300–600–900 об/мин, 0,2 град/мин

Fig. 8. Photographs ($\times 100$) of the crystals obtained in the system at different mixing and cooling rates: a, b, c – 300–600–900 rpm, 1.0 deg/min; d, e, f – 300–600–900 rpm, 0.2 deg/min

Увеличение скорости перемешивания приводит к уменьшению среднего и минимального размера кристаллов. Как видно из рис. 8, кристаллы имеют кубическую форму, полидисперсны, средний размер кристаллов (без учета отдельных крупных агрегатов) уменьшается с 50–100 мкм до 10–20 мкм при увеличении скорости перемешивания в 3 раза. Количество отдельных крупных агрегатов и их размер также снижаются.

При медленном охлаждении (0,2 град/мин) средний размер кристаллов уменьшается с 300–600 до 50–100 мкм при этом форма кристаллов не меняется. Активное перемешивание способствует образованию зародышей и росту кристаллов, что обусловлено увеличением столкновений и агрегацией микрокристаллов, ускорением их перемещения и иницированием диффузионных процессов. Снятие пересыщения в системе с большим числом зародышей приводит к уменьшению размера кристаллов.

Заклучение. Результаты исследования процессов кристаллизации шенита из раствора показали тенденцию двойной соли к образованию пересыщенных растворов при их медленном охлаждении (менее 0,3 град/мин). При высокой скорости охлаждения период существования системы в пересыщенном состоянии без образования новой фазы незначителен. Увеличение скорости перемешивания реакционной смеси значительно сокращает длительность индукционного периода и периода роста зародышей кристаллизации.

С технологической точки зрения наиболее благоприятным является медленное охлаждение системы с минимальным механическим воздействием. Данный режим позволяет получить однородный кристаллический осадок с размером кристаллов 300–600 мкм. Увеличение скорости охлаждения более 0,4 град/с приводит к образованию осадка, содержащего значительное число мелких кристаллов размером менее 100 мкм, что может оказать негативное влияние на процесс дальнейшей переработки шенита. Активное механическое воздействие на систему приводит к формированию большого числа зародышей кристаллизации и мелкокристаллического осадка.

Список использованных источников

1. Матусевич, Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
2. Leszczynski, S. *Krystalizacja w przemyśle chemicznym* / S. Leszczynski. – Warszawa: Panstw. Wydawn. Techn., 1956. – 223 s.
3. Van Hook, A. *Crystallization: theory and practice* / A. Van Hook. – New York: Reinhold Publ. Corp., 1961. – 152 p.
4. Grove, Jr. C. S. *Crystallization from Solution* / C. S. Grove Jr., R. V. Jelinek, H. M. Schoen // *Advances in Chemical Engineering*. – 1962. – Vol. 3. – P. 1–60. [https://doi.org/10.1016/s0065-2377\(08\)60057-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2377(08)60057-5)
5. Bamforth, A. W. *Industrial Crystallization* / A. W. Bamforth. – London: Leonard Hill, 1965. – 361 p.
6. Вишняков, А. К. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова, В. И. Габдрахманова // *Разведка и охрана недр*. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
7. Карпетс, М. В. Кинетика конверсии лангбейнита в шенит в насыщенных растворах / М. В. Карпетс, И. Ю. Костив // *Журн. прикл. химии*. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 705–709.
8. Способ получения шенита: пат. 2373151 RU: МПК C01D 5/12 C01F 5/40 (2006) / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев; дата публ. 20.11.09.
9. Synthesis of potassium sulfate by conversion of potassium chloride and magnesium sulfate / I. I. Goncharik [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87. – P. 1804–1809. <https://doi.org/10.1134/s1070427214120027>
10. Грабовенко, В. А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В. А. Грабовенко. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.

References

1. Matusевич L. N. *Crystallization from solutions in the chemical industry*. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 304 p. (in Russian).
2. Leszczynski S. (1956) *Krystalizacja w przemyśle chemicznym* [Crystallization in the chemical industry]. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956. 223 p. (in Poland).
3. Van Hook A. *Crystallization: theory and practice*. New York, Reinhold Publ. Corp., 1961. 52 p.
4. Grove Jr. C. S., Jelinek R. V., Schoen H. M. *Crystallization from Solution*. *Advances in Chemical Engineering*, 1962, vol. 3, pp. 1–60. [https://doi.org/10.1016/s0065-2377\(08\)60057-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2377(08)60057-5)
5. Bamforth A. W. *Industrial Crystallization*. London, Leonard Hill, 1965. 361 p.
6. Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R., Gabdrahmanova, V. I. Polygalite rocks – new raw materials for the production of scarce potassium-magnesium sulphate fertilizers. *Razvedka i ohrana neдр = Prospect and protection of mineral resources*, 2007, no.11, pp. 29–33 (in Russian).

7. Karpets M. V., Kostiv I. Yu. Kinetics of conversion of langbeinite into schoenite in saturated solution. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 5, pp. 739–742. <https://doi.org/10.1134/s1070427208050017>

8. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I. *Method for obtaining the schoenite*. Patent of the Russian Federation no. 2373151, 2009 (in Russian)

9. Goncharik I. I., Shevchuk V. V., Krut'ko N. P., Smychnik, A. D., Kudina O. A. Synthesis of potassium sulfate by conversion of potassium chloride and magnesium sulfate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, pp. 1804–1809. <https://doi.org/10.1134/s1070427214120027>

10. Grabovenko V. A. *Production of chlorine-free potassium fertilizers*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 256 p. (in Russian).

Информация об авторах

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Воробьев Павел Дмитриевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор, ГНПО «Химические продукты и технологии» (Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Лаевская Елена Васильевна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Буча Светлана Васильевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

Information about the authors

Denis V. Cherednichenko – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Pavel D. Varabyou – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General of the State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies» (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member D. Sc. (Chemistry), Head of Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Elena V. Layeuskaya – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com

Sviatlana V. Bucha – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com