

УДК 661.152.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЕОНИТА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ ЩЕЛОКОВ

Стефанцова Ольга Геннадьевна,

аспирант каф. химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29. E-mail: Olgatnv07@rambler.ru

Рупчева Вера Александровна,

канд. техн. наук, доцент каф. химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29. E-mail: Poilov@pstu.ru

Пойлов Владимир Зотович,

д-р техн. наук, профессор, заведующий каф. химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29. E-mail: Poilov@pstu.ru

Актуальность работы заключается в возможности использования леонита, получаемого в результате кристаллизации из сульфатного щелока, в качестве комплексного калийно-магниевого сульфатного удобрения. Производство такого вида удобрений является перспективным направлением в развитии калийной промышленности. Главным преимуществом сульфатных удобрений является возможность использования их для растений, не переносящих избытка хлора, на различных почвах и большого числа культур.

Цель работы: исследование стадии кристаллизации в технологии получения леонита из полигалитовой руды, выбор необходимого режима кристаллизации.

Методы исследования: моделирование технологического процесса в лабораторных условиях; определение размеров, количества и формы кристаллов, образованных в различные интервалы времени, с использованием системы непрерывной видеорегистрации частиц суспензии «PVM Lasentec V819»; рентгенофазовый анализ продукта, полученного при различных условиях.

Результаты. Проведены исследования изотермической и политермической кристаллизации леонита и сингенита из сульфатных калийно-магневых щелоков. Показано, что при изотермическом режиме кристаллизуется смесь сингенита и леонита, а при политермическом – чистый леонит. По мере протекания политермической кристаллизации наблюдается трансформация формы кристаллов леонита из шаровидной в таблитчатую, а затем в игольчатую. При достижении кристаллами размеров 50 мкм происходит их механическое истирание, и их размеры уменьшаются, это связано также с перекристаллизацией шаровидных кристаллов в таблитчатые. При увеличении длительности процесса до 90 минут и выше формируются кристаллы леонита игольчатой формы, при этом наблюдается интенсивный рост размеров кристаллов.

Выводы. Установлено, что в сложной системе K_2SO_4 – $MgSO_4$ – $CaSO_4$ наиболее целесообразно проводить политермическую кристаллизацию, которая позволяет получить чистый, пригодный к дальнейшему использованию продукт – леонит. При управлении параметрами политермической кристаллизации существует возможность получить кристаллы заданного размера и формы. При необходимости образования шаровидных кристаллов длительность процесса не должна превышать 45 минут (температура щелока при этом 68 °С). Таблитчатые кристаллы можно получить путем охлаждения щелока до температуры 45 °С. Если длительность процесса составит более 90 минут (при температуре щелока ниже 45 °С), то происходит формирование кристаллов игольчатой формы.

Ключевые слова:

Полигалитовая руда, сульфатные калийно-магневые удобрения, кристаллизация, леонит, сингенит.

В развитии калийной промышленности перспективным направлением является производство бесхлорных комплексных сульфатных удобрений. К таким удобрениям относят: сульфат калия, калимагнезию и калийно-магниевого концентрат [1]. Главным преимуществом сульфатных удобрений является возможность их использования для растений, не переносящих избытка хлора. Кроме того, накопление в почве хлорид-ионов снижает урожайность и повышает уровень солености почвы [2].

Известные способы получения сульфатных удобрений можно условно разделить на две группы. К первой группе относят методы, в которых в качестве калийсодержащего сырья используют хлорид калия, на который воздействуют серной

кислотой, сульфатом натрия либо сульфатом аммония и в результате ряда химических реакций получают сульфат калия [3–8]. Ко второй группе относят методы получения сульфатных удобрений переработкой природного полиминерального сырья. В качестве природного сырья используют полигалитовые ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и лангбейнитовые ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) породы [9–11].

Известные технологии получения сульфатных калийно-магневых удобрений из полигалитовой руды включают стадии: обогащения руды, прокаливания, выщелачивания и кристаллизации [12]. На стадии обогащения происходит удаление из полигалитовой руды хлорида натрия. Для этого используют гравитационные методы обогащения, ко-

торы основаны на разделении частиц в тяжелой жидкости на фракции [13]. Также изучены способы отмывки полигалитовой руды от хлорида натрия водой [14]. Для повышения эффективности процесса выщелачивания после обогащения полигалитовую руду прокачивают при температуре 450–550 °С. При этом полигалит разлагается с образованием твердого раствора, содержащего калий-дикальций сульфат ($K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$), лангбейнит ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) и ангидрит ($CaSO_4$). Прокаленную полигалитовую руду выщелачивают водой или сульфатным калийно-магниевым щелоком [15].

Существуют методы горячего и холодного выщелачивания. В некоторых технологиях комбинируют эти методы. В известных технологиях после выщелачивания проводят кристаллизацию шенита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Шенит – минерал белого или серого цвета, хорошо растворим в воде, поэтому может использоваться в качестве готового удобрения. В некоторых технологиях после кристаллизации шенит подвергают разложению водой с получением сульфата калия [16].

Экспериментальная часть

В данной работе была исследована полигалитовая руда Жилинского месторождения. Такая руда содержит (%): галита 5–27, нерастворимого остатка 0,1–5,5, KCl 0,4, H₂O 0,1, остальное – полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [17]. Минерал полигалит содержит в своем составе 28,91 % K_2SO_4 и 19,97 % $MgSO_4$, которые могут быть извлечены путем растворения с последующей кристаллизацией и использованы, как удобрения [18]. Различают изотермическую и политермическую кристаллизацию. Изотермическую кристаллизацию проводят путем частичного удаления растворителя, что осуществляют, как правило, при выпаривании раствора. Удаление части растворителя приводит к созданию необходимого пересыщения. Политермическую (изогидрическую) кристаллизацию проводят путем уменьшения температуры. При охлаждении горячих растворов возникает пересыщение, обуславливающее выделение кристаллов продукта [19, 20].

Выбор метода кристаллизации зависит от характера изменения растворимости вещества в зависимости от температуры. Растворимость солей калия и магния в воде увеличивается с ростом температуры, а растворимость малорастворимого сульфата кальция практически не изменяется. Сульфат кальция может образовывать двойные сульфаты типа сингенита $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot H_2O$, который лучше растворим в воде. По этой причине в образующемся после выщелачивания сульфатном щелоке сульфат кальция присутствует в форме сингенита. Также в полученном сульфатном щелоке могут присутствовать различные двойные сульфаты калия и магния, такие как шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), леонит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), калиймагнезия ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$). Кроме того, присутствующие в растворе соли могут высаливать друг

друга. Поэтому невозможно однозначно предположить, как будет проходить кристаллизация в сложной системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - CaSO_4$. Параметры кристаллизации в этой системе можно установить только экспериментальным путем. Поэтому целью данной работы являлось исследование стадии кристаллизации в технологии сульфатных калийно-магниевого удобрений, выбор метода и режима кристаллизации, обеспечивающих получение леонита без примесей сингенита с заданными размерами и формой кристаллов. В качестве объекта исследования использовали сульфатный щелок, полученный при выщелачивании полигалитовой руды, содержащий соли калия, магния и кальция.

При проведении эксперимента полигалитовую руду предварительно обогащали путем отмывки хлорида натрия холодной водой, прокачивали при температуре 550 °С, а затем выщелачивали при температуре 60 °С. При выщелачивании руды образуется нерастворимый осадок, который состоит в основном из сульфата кальция и его кристаллогидратов, и насыщенный сульфатный щелок, который впоследствии кристаллизовали. Масса полученного щелока после выщелачивания составила 630 г. Концентрация сульфатов калия, магния и кальция в щелоке после выщелачивания представлена в табл. 1. Содержание ионов калия и кальция определяли пламенно-фотометрическим методом, сульфат-ионов – весовым методом, а ионов магния – комплексонометрическим титрованием.

Таблица 1. Концентрация сульфатов калия, магния и кальция в насыщенном сульфатном щелоке, используемом для кристаллизации

Table 1. Concentration of potassium, magnesium and calcium sulphates in saturated sulphate liquor used for crystallization

Наименование компонента Component	K_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$
Концентрация, % Concentration, %	11,6	22,3	3,5

При изотермической кристаллизации исходный сульфатный щелок в течение часа выпаривали при температуре кипения сульфатного раствора, которая была установлена экспериментально и составила 105 °С. Выпаривание раствора проводили при атмосферном давлении и механическом перемешивании. Во время проведения процесса испарилось 180 г воды. Политермическую кристаллизацию проводили в реакторе при постоянной скорости охлаждения 2 °С в минуту в течение 120 минут при перемешивании механической мешалкой со скоростью 600 об/мин. Исходный сульфатный щелок, имеющий температуру 90 °С, охлаждали до температуры 30 °С. Полученную после кристаллизации суспензию фильтровали на вакуум-фильтре. Кристаллизат сушили при температуре 120 °С до постоянного веса и анализировали на дифрактометре марки «SHIMADZU XRD-7000». Политермическая кристаллизация была также ис-

следована с использованием системы непрерывной видеорегистрации частиц суспензии «PVM Lasentec V819», с помощью которой были определены размеры, форма и количество образующихся кристаллов.

Результаты и обсуждение

При проведении изотермической кристаллизации появление первых кристаллов наблюдали через 20 минут после начала процесса выпаривания. На основании расчета скорости испарения растворителя, которая составила 3г/мин, можно заключить, что за 20 минут выпаривания испарилось 60 г воды, что составило 9,52 мас. % от начальной массы раствора. При этом концентрация сульфатов калия, магния и кальция в пересыщенном растворе при изотермической кристаллизации возросла (табл. 2).

Таким образом, процесс изотермической кристаллизации исходного раствора (состав в табл. 1) при температуре выпаривания 105 °С начинается только при упаривании 9,52 мас. % воды от на-

чальной массы раствора и достижения состава, отраженного в табл. 2. Фазовый состав образующегося при этом осадка приведен на рентгенограмме (рис. 1).

Таблица 2. Концентрация сульфатов калия, магния и кальция в пересыщенном растворе при изотермической кристаллизации

Table 2. Concentration of potassium, magnesium and calcium sulphates in oversaturated solution at isothermal crystallization

Наименование компонента Component	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄
Концентрация, % Concentration, %	12,8	24,6	3,9

Из данных рентгенограммы на рис. 1 можно заключить, что при изотермической кристаллизации первоначально в твердую фазу выделяется сингенит (K₂Ca(SO₄)₂·H₂O), растворимость которого, как известно, практически не изменяется с повышением температуры. При последующем ох-

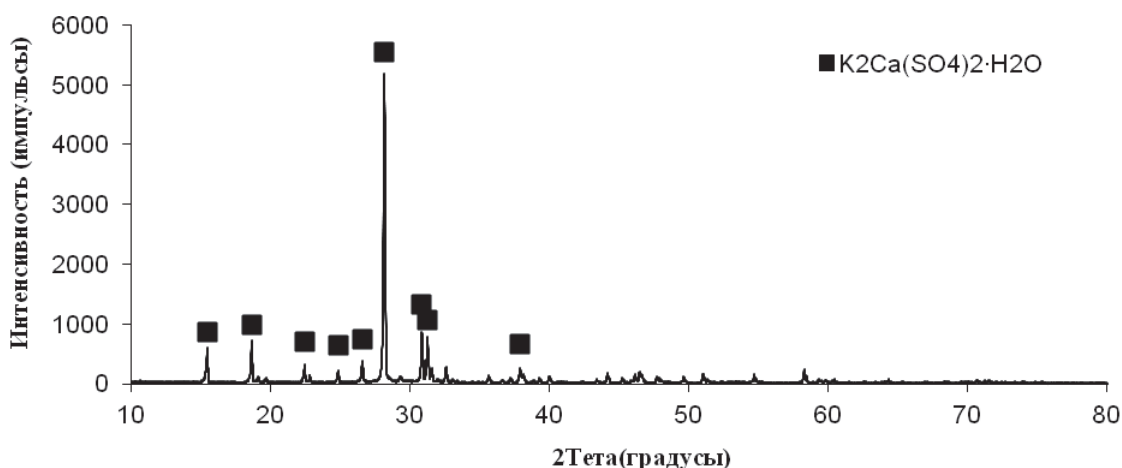


Рис. 1. Рентгенограмма первых кристаллов, полученных при изотермической кристаллизации

Fig. 1. X-ray pattern of the first crystals obtained at isothermal crystallization

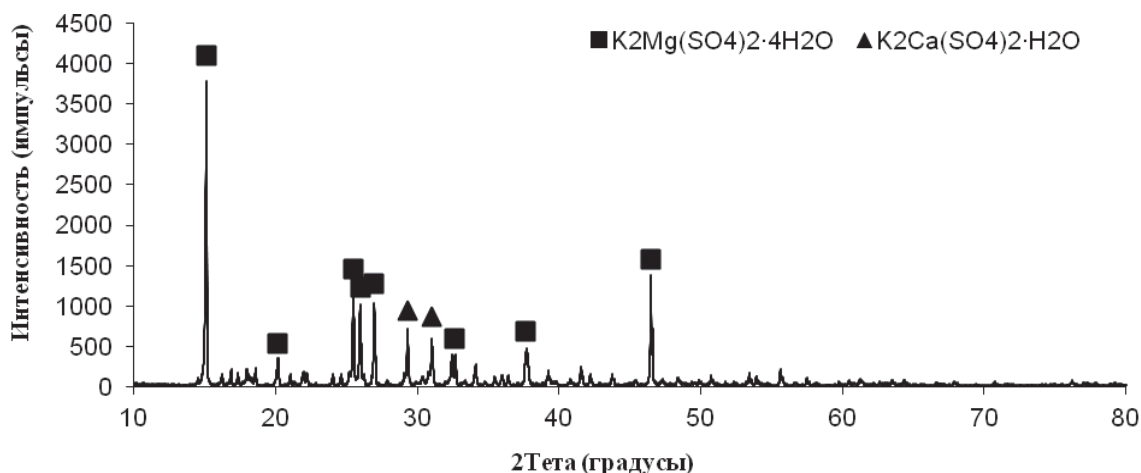


Рис. 2. Рентгенограмма конечного продукта, полученного при изотермической кристаллизации

Fig. 2. X-ray pattern of the final product obtained at isothermal crystallization

лаждении полученной суспензии второй кристаллической фазой, выпадающей в осадок, является леонит ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), что подтверждает рентгенограмма на рис. 2. Можно видеть, что конечный продукт, получаемый при изотермической кристаллизации, представляет собой смесь кристаллов леонита и сингенита.

Леонит, представляющий собой смесь сульфатов калия и магния, может быть использован в качестве готового калийно-магниевого удобрения или может быть переработан на чистый сульфат калия. Присутствие в твердой фазе сингенита является нежелательным, поскольку данное вещество, из-за низкой растворимости в воде, будет выполнять роль балласта и при этом связывать часть калия – основного полезного компонента в удобрении. В известных на сегодняшний день технологиях полигалитовую руду перерабатывают с получением шенита ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) [21]. Леонит,

также как и шенит, хорошо растворим в воде, также может разлагаться водой с образованием сульфата калия, но в отличие от шенита он содержит в своем составе меньшее количество связанной воды, что дает преимущества при его переработке и при использовании в качестве готового удобрения.

Рентгенофазовый анализ продукта, полученного при политермической кристаллизации, показал, что образуется чистый леонит ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) без примесей сингенита ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) (рис. 3). Таким образом, кристаллизация леонита путем охлаждения сульфатного щелока по сравнению с изотермической кристаллизацией является более предпочтительным процессом для тройной системы K_2SO_4 – $MgSO_4$ – $CaSO_4$. Еще одним преимуществом политермической кристаллизации является возможность управления размерами кристаллов путем регулирования скорости охлаждения сульфатного щелока.

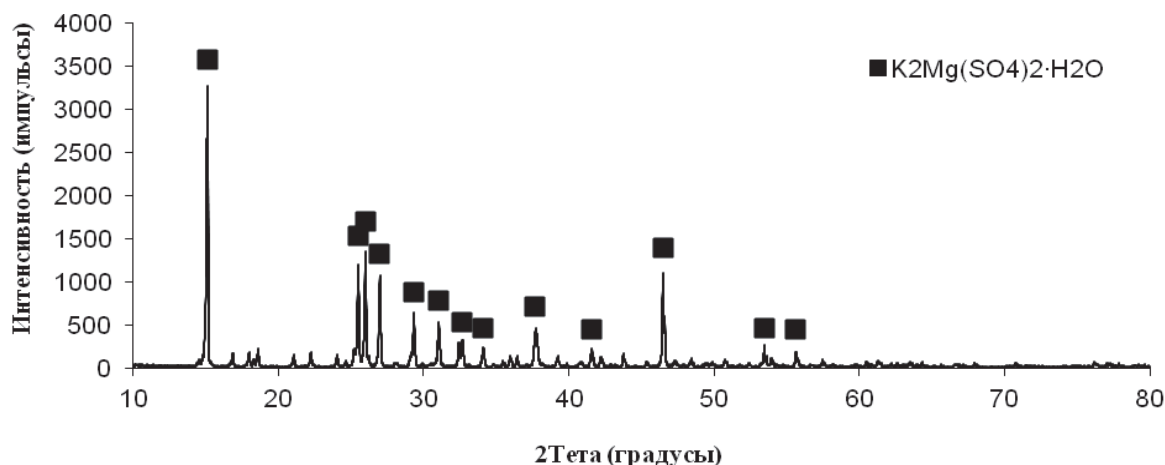


Рис. 3. Рентгенограмма продукта, полученного при политермической кристаллизации

Fig. 3. X-ray pattern of the product obtained at polythermal crystallization

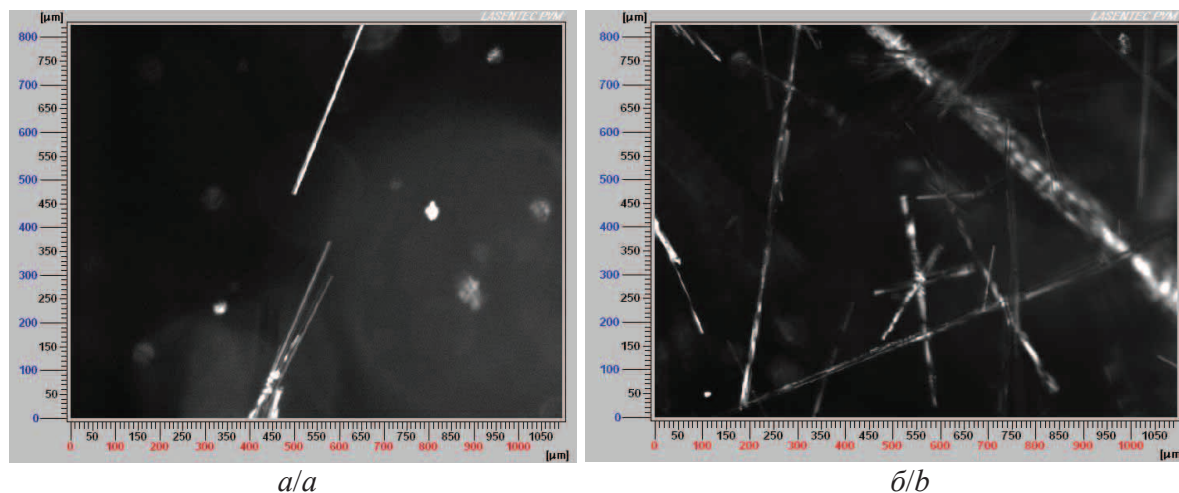


Рис. 4. Изображения кристаллов леонита после 90 минут (а) и 120 (б) от начала кристаллизации, полученные с использованием системы «PVM Lasentec V819»

Fig. 4. Leonite crystal images in 90 (a) and 120 min (b) after beginning of crystallization obtained while using the system «PVM Lasentec V819»

Исследование политермической кристаллизации с использованием системы непрерывной видеорегистрации «PVM Lasentec V819» позволяет заключить, что появление первых зародышей твердой фазы было обнаружено при температуре 75 °С (по истечении 30 минут от начала кристаллизации). Кристаллизация леонита начинается с образования мелких шаровидных кристаллов. В течение последующих 45 минут кристаллизации в области температур 68–45 °С происходит рост таблитчатых кристаллов. При дальнейшем снижении температуры ниже 45 °С происходит образование игольчатых кристаллов леонита, что можно наблюдать на рис. 4, а. При дальнейшей кристаллизации в течение часа форма кристаллов не изменяется (рис. 4, б), наблюдается рост игольчатых кристаллов.

Обработка полученных изображений позволила установить изменения размеров и количества кристаллов в зависимости от времени протекания процесса. Графики зависимости размеров и количества кристаллов от длительности протекания процесса кристаллизации в диапазоне от 90 до 30 °С со скоростью охлаждения 2 °С/мин представлены, соответственно, на рис. 5, 6.

Из графика на рис. 5 видно, что при достижении шаровидными кристаллами размера 50 мкм при дальнейшей кристаллизации происходит их незначительное уменьшение. Можно предположить, что это происходит за счет механического разрушения кристаллов при перемешивании при малой скорости охлаждения. В это время образуются кристаллы таблитчатой формы. Увеличение размеров кристаллов при длительности процесса

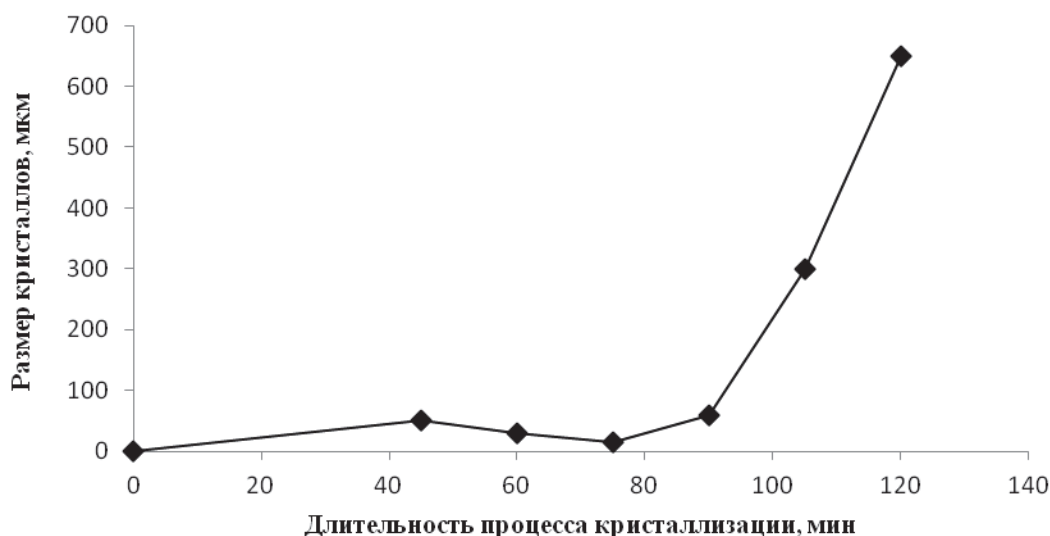


Рис. 5. Зависимость размера кристаллов леонита от длительности кристаллизации

Fig. 5. Dependence of leonite crystal size on crystallization duration

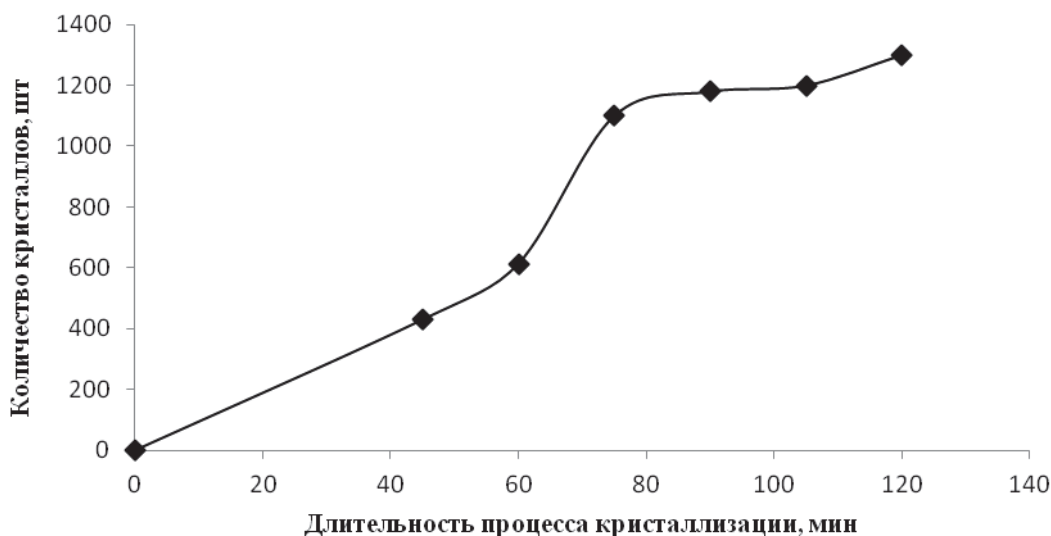


Рис. 6. Зависимость количества кристаллов леонита от длительности кристаллизации

Fig. 6. Dependence of leonite crystal quantity on crystallization duration

более 90 минут вызвано формированием игольчатых кристаллов. Трансформация кристаллов леонита из шаровидной в таблитчатую, а затем в игольчатую форму, по-видимому, связана с эффектом перекристаллизации. Конечной и более устойчивой формой образующихся кристаллов в исследованных условиях является игольчатая форма, получаемая при длительности процесса более 90 минут и температурах кристаллизации ниже 45 °С. При этом кристаллы игольчатой формы имеют длину до 700 мкм. Таким образом, регулируя интенсивность перемешивания и конечную температуру политермической кристаллизации, можно изменять форму и размер кристаллов леонита.

При данных условиях проведения кристаллизации интенсивный рост числа кристаллов наблюдается во временном интервале от 45 до 80 минут от начала кристаллизации (рис. 6). По истечении 80 минут от начала кристаллизации число кристаллов изменяется незначительно, а размер получаемых кристаллов увеличивается в несколько раз (рис. 5).

Выводы

1. Исследован процесс изотермической и политермической кристаллизации из сульфатных калийно-магниевого щелоков, полученных путем выщелачивания полигалитовой руды. Установлено, что в изотермическом режиме выпаривания при 105 °С образуется смесь сингенита и леонита. Сингенит служит балластом в готовом удобрении и связывает часть основного полезного компонента – калия, что является нежелательным процессом.
2. Изучена политермическая кристаллизация леонита путем охлаждения сульфатных калийно-

магниевого щелоков в области температур 90–30 °С. Выявлено, что при этом образуется леонит, который может быть использован в качестве готового калийно-магниевого удобрения, и может быть также переработан на чистый сульфат калия.

3. Обнаружено, что первые зародыши кристаллов леонита образуются через 30 минут после начала кристаллизации (при температуре щелока 75 °С). На начальном этапе происходит формирование кристаллов шаровидной формы, затем в температурном интервале охлаждения 68–45 °С происходит рост таблитчатых кристаллов, при дальнейшем снижении температуры ниже 45 °С образуются кристаллы игольчатой формы. При достижении кристаллами размеров 50 мкм происходит их механическое истирание, и размеры кристаллов уменьшаются, в это время происходит формирование таблитчатых кристаллов. Последующее увеличение размеров кристаллов при увеличении длительности процесса более 90 минут можно объяснить ростом игольчатых кристаллов.
4. При исследованных условиях кристаллизации (скорость перемешивания 600 об/мин, скорость охлаждения 2 °С в минуту) образование зародышей кристаллизации происходит во временном интервале до 30 минут от начала процесса кристаллизации. Увеличение числа образующихся кристаллов продолжается до 80 минут от начала кристаллизации. При дальнейшем увеличении длительности процесса выше 80 минут количество кристаллов изменяется незначительно, зато наблюдается интенсивный рост размеров кристаллов. В это время формируются кристаллы леонита игольчатой формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишняков А.К., Шакирзянова Д.Р., Габдрахманова В.И. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевого удобрений // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Хузиахметов Р.Х., Ахметов Т.Г., Хуснутдинов В.А. Технология бесхлоридных комплексных удобрений и оценка их агрохимической эффективности // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 21–31.
3. Банных Н.С. Получение сульфата калия из хлористого калия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск, 1951. – 25 с.
4. Томасзевска М. Предварительное исследование конверсии хлорида калия в сульфат калия, используя мембранный реактор // Журнал мембранной науки. – 2008. – № 5. – С. 14–18.
5. Химический процесс получения хлоровада и бесхлоридных комплексных калийных сульфатных удобрений или сульфатов других металлов: пат. США № 887776; заявл. 13.09.2010; опубл. 02.08.2011.
6. Способ конверсии хлорида металла в его сульфат: пат. Рос. Федерация № 2489502; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013. – Бюл. № 4. – 8 с.
7. Метод получения сульфата калия из хлорида калия: пат. США № 8409542; заявл. 14.06.2011; опубл. 02.04.2013.
8. Процесс получения сульфата калия и хлороводородной кислоты: пат. Япония № 2040109; заявл. 09.04.1991; опубл. 11.10.1991.
9. Шакирзянова Д.Р. Переработка полигалитсодержащих пород на комплексные бесхлоридные удобрения (на примере Шарканского проявления): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2009. – 20 с.
10. Кислотное разложение трудно-растворимых калийных руд с использованием органических растворителей / В.Т. Яворский, К.И. Блаживский, Т.В. Перекупко, И.Ю. Костив, И.Е. Максимович // Неорганический синтез и промышленная неорганическая химия. – 2009. – № 5. – С. 767–771.
11. Метод получения сульфата калия: пат. США № 6315976; заявл. 14.06.1999; опубл. 13.09.2001.
12. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
13. Хуснутдинов В.А., Вишняков А.К. Отделение полигалитовой породы от галита // Химическая промышленность. – 2003. – № 10. – С. 24–26.
14. Исследование процессов отмывки и выщелачивания в производстве сульфатных калийных удобрений из полигалитовых руд / О.Г. Стефанцова, В.А. Рупчева, Е.Ю. Волкова, Е.Л. Рассудихина, В.З. Пойлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 49–62.
15. Процесс для получения сульфатных калийных удобрений и сульфатов других металлов: пат. США № 6365122; заявл. 22.06.1998; опубл. 02.04.2002.

16. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. – Пермь: Пермский национальный исследовательский университет, 2012. – 114 с.
17. Справочник по переработке минеральных солей и рассолов / под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 452 с.
18. Лебедеко Ю.П. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Л.: Химия, 1973. – 48 с.
19. Ленников О.Д. Закономерности кристаллизации неорганических солей из водных растворов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Екатеринбург, 2011. – 46 с.
20. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М: Химик, 1968. – 304 с.
21. Способ получения шенита: пат. 2373151 Рос. Федерация № 2007143342/15; заявл. 22.11.2007; опубл. 20.11.2009. – Бюл. № 18. – 11 с.

Поступила 16.12.2014 г.

UDC 661.152.2

STUDY OF LEONITE CRYSTALLIZATION FROM SULPHATE POTASSIUM-MAGNESIUM LIQUOR

Olga G. Stefantsova,

Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky Avenue, Perm, 614990, Russia. E-mail: Olgatnv07@rambler.ru

Vera A. Rupcheva,

Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky Avenue, Perm, 614990, Russia. E-mail: Poilov@pstu.ru

Vladimir Z. Poilov,

Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky Avenue, Perm, 614990, Russia. E-mail: Poilov@pstu.ru

The relevance of the research consists in possibility of using leonite, obtained at crystallization from sulphate liquor, as a complex sulphate potassium-magnesium fertilizer. Production of such fertilizer is a promising direction in development of potassium industry. The main advantage of sulphate fertilizers is the possibility of using them for plants, which cannot endure the chlorine excess. In addition they can be used for different soils and large number of culture of plants.

The main aim of the research is to investigate the crystallization stage in leonite production from polyhalite ore, to select the required mode of crystallization.

The methods used in the study: modeling of technological process in laboratory conditions, determination of size, quantity and form of crystals, formed at different time intervals, by system of continuous video registration of suspension particles «PVM Lasentec V819», X-ray analysis of product, obtained at different conditions.

The results. The authors have carried out the investigations of isothermal and polythermal crystallization of leonite and syngenite from sulphate potassium-magnesium liquors. It is shown that the mixture of leonite and syngenite is crystallized in isothermal mode, and pure leonite is formed in polythermal mode. The leonite crystal form transforms from globular in tabulated, and then in acicular, at polythermal crystallization. The mechanical abrasion of crystal occurs at achievement of size of 50 microns, the crystal size decreases, it is also related with recrystallization of globular crystals into tabulated ones. The leonite crystal acquires acicular form at process duration of 90 minutes or longer, the intensive growth of crystal size occurs.

The findings. It was determined that it is advisable to carry out polythermal crystallization in complicated system K_2SO_4 - $MgSO_4$ - $CaSO_4$, it allows obtaining pure product – leonite, which is suitable for further use. There is a possibility to obtain crystal of the given size and form when controlling the parameters of polythermal crystallization. The process duration should not exceed 45 minutes (liquor temperature is 68 °C) if it is necessary to obtain globular crystal. The tabulated crystal can be prepared by liquor cooling to 45 °C. If process duration is more than 90 minutes (at liquor temperature below 45 °C), the acicular crystals are formed.

Key words:

Polyhalite ore, sulphate potassium-magnesium fertilizer, crystallization, leonite, syngenite.

REFERENCES

1. Vishnyakov A.K., Shakirzyanova D.R., Gabdrahmanova V.I. Poligalitovaya ruda – novoe syre dlya proizvodstva sulfatnykh kaliyno-magnievyykh udobreniy [Polyhalite ore is new raw for producing sulphate potassium-magnesium fertilizer]. *Exploration and conservation of mineral resources*, 2007, no. 11, pp. 29–33.
2. Khuziakmetov R.Kh., Akhmetov T.G., Khusnutdinov V.A. Tekhnologiya beskhloridnykh kompleksnykh udobreniy i otsenka ikh agrokhimicheskoy effektivnosti [The technology of chloride-free complex fertilizers and estimation of their agrochemical efficiency]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i bio tekhnologiya*, 2009, no. 3, pp. 21–31.
3. Bannykh N.S. Poluchenie sulfata kaliya iz khlorigo kaliya. Avtoref. Dis. Kand. nauk [Obtaining potassium sulfate from potassium chloride. Cand. Diss. Abstract]. Sverdlovsk, 1951. 25 p.
4. Tomaszewska M. Predvaritelnoe issledovanie konversii khlorida kaliya v sulfat kaliya, ispolzuya membranny reaktor [Preliminary

- ry studies on converting potassium chloride into potassium sulfate using membrane reactor]. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 317, no. 5, pp. 14–18.
5. Finkelshtein L. *Khimicheskiy protsess polucheniya khlorovodoroda i beskhlordidnykh kompleksnykh kaliynykh sulfatnykh udobreniy ili sulfatov drugikh metallov* [Chemical process to produce hydrogen chloride and chloride-free compound potassium sulfate fertilizers or other metal sulfates]. Patent US, no. 887776, 2011.
 6. Kasikov A.G. *Sposob konversii khlorida metalla v ego sulfat* [The method of metal chloride conversion into its sulfate]. Patent RF, no. 2489502, 2013.
 7. Lalancette J.-M., Lemieux D., Dubreuil B. *Metod polucheniya sulfata kaliya iz khlorida kaliya* [Method of producing potassium sulfate from potassium chloride]. Patent US, no. 8409542, 2013.
 8. Khiguchi. *Protsess polucheniya sulfata kaliya i khlorovodorodnoy kisloty* [Process of producing potassium sulfate and hydrochloric acid]. Patent Japan, no. 2040109, 1991.
 9. Shakirzyanova D.R. *Pererabotka poligalitsoderzhashchikh porod na kompleksnye beskhlordidnye udobreniya. Aftoref. Dis. Kand. nauk* [Processing the polyhalite ores with the complex chlorate-free fertilizer production. Cand. Diss. Abstract]. Kazan, 2009, 20 p.
 10. Yavorskiy V.T., Blazhivskiy K. I., Perekupko T.V., Kostiv I.Yu., Maksimovich I.E. *Kislотноe razlozhenie trudnorastvorimykh kaliynykh rud s ispolzovaniem organicheskikh rastvoriteley* [Acid decomposition of difficultly soluble potassium ores with the use of organic solvents]. *Inorganic Synthesis and Industrial Inorganic Chemistry*, 2009, no. 5, pp. 767–771.
 11. Phinney G., Robin V. *Metod polucheniya sulfata kaliya* [Method of producing potassium sulfate]. Patent US, no. 6315976, 2001.
 12. Grabovenko V.A. *Proizvodstvo beskhlordidnykh kaliynykh udobreniy* [Production of chlorate-free potassium fertilizer]. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 256 p.
 13. Khusnutdinov V.A., Vishnyakov A.K. *Otdelenie poligalitovoy porodoy ot galita* [Separation of polyhalite ore from halite]. *Khimicheskaya promyshlennost*, 2003, no. 10, pp. 24–26.
 14. Stefantsova O.G., Rupcheva V.A., Akhunova A.B., Poylov V.Z. *Issledovanie protsessov otmivki i vyshchelachivaniya v tekhnologii polucheniya sulfatnykh kaliynykh udobreniy iz poligalitovykh rud* [Study of the washing and leaching processes in sulfate potassium fertilizer production from polygalite ores]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i bio tekhnologiya*, 2014, no. 1, pp. 75–83.
 15. William J., Keith D., Timothy G. *Protsess polucheniya sulfatnogo kaliynogo udobreniya i sulfatov drugikh metallov* [Process for manufacturing potassium sulfate fertilizer and other metal sulfates]. Patent US, no. 6365122, 2002.
 16. Mazunin S.A., Chechulin V.L. *Vysalivanie kak fiziko-khimicheskaya osnova malootkhodnykh sposobov polucheniya fosfatov kaliya i ammoniya* [Salting out as physico-chemical basis of low waste methods for producing potassium and ammonium phosphate]. Perm, Perm National Research University Press, 2012. 114 p.
 17. Sokolov I.D. *Spravochnik po pererabotke mineralnykh soley i ras-solov* [The catalog on mineral salts and brine processing]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. 452 p.
 18. Lebedenko Yu.P. *Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti* [Crystallization from solutions in chemical industry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 48 p.
 19. Lennikov O.D. *Zakonomernosti kristallizatsii neorganicheskikh soley iz vodnykh rastvorov. Aftoref. Dis. Dokt. nauk* [The laws of inorganic salts crystallization from aqueous solutions. Dr. Diss. Abstract]. Ekaterinburg, 2011. 46 p.
 20. Matusevich L.N. *Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti*. [Crystallization from solutions in chemical industry]. Moscow, Khimik Publ., 1968. 304 p.
 21. Safrygin Y.A., Osipova G.V., Buksha Y.V., Timofeev V.I. *Sposob polucheniya shenita* [The method of obtaining schoenite]. Patent RF, no. 2373151, 2009.

Received: 16 December 2014.