https://www.sworldjournal.com/index.php/swj/article/view/swj07-01-040
DOI: 10.30888/2663-5712.2021-07-01-040

УДК 631.8

STUDY OF THE INFLUENCE OF FACTORS ON THE MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF CRYSTALS DURING ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФАКТОРІВ НА МОРФОЛОГІЧНУ СТРУКТУРУ КРИСТАЛІВ ПРИ ІЗОТЕРМІЧНІЙ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Iatsiuk I.O. / Яцюк І.О.
master /магістр
ORCID: 0000-0002-4925-1906
Stepaniuk A.R. / Степанюк А.Р.
c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Peremohy avenue, 03056
Київський політехнічних інститут імені Ігоря Сікорського,
Київ, проспект Перемоги, 37, 03056

Анотація. *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, рівень pH 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.*

Вступ.

В останні десятиліття родючість ґрунтів України стрімко знижується внаслідок нераціонального землекористування, ерозії ґрунтів, забруднення пестицидами, гербіцидами, залишками мінеральних добрив, несприятливих погодних умов та ущільнення ґрунтів при обробці сільськогосподарською технікою.

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 надто інтенсивного обробітку земель. Цілком зрозуміло, що у разі недотримання цих агрономічних постулатів нереальним буде нарощування необхідних обсягів виробництва зерна, технічних та енергетичних культур.

Інноваційним методом збільшення родючості ґрунтів, а отже і підвищення потенціалу аграрної промисловості є використання гранульованих органо-мінеральних добрив нового покоління [1] 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.

Застосування гранульованих органо-мінеральних добрив 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 [2]. Саме процес кристалізації сульфату амонію в присутності домішок поживних речовин не є повністю вивченим, тому в цій роботі буде розглянуто основні принципи процесу масової кристалізації та визначено фактори, які суттєво впливають на процес.

Основний текст

При проведенні процесу масової кристалізації гетерогенних рідких систем з високим вмістом сухих речовин (понад 40%), досить вагомий вплив на структуру, форму та впорядкованість кристалів і характер їх впорядкованості мають такі параметри, як об'єм розчину, характер взаємодії розчину з поверхнею, спосіб кристалізації та наявність розчинних і нерозчинних домішок. Всі ці параметри можуть суттєво змінити якісні параметри отриманого композитного матеріалу.

При ізотермічній масовій кристалізації на нагрітій твердій поверхні важливим параметром є швидкість випаровування розчинника [3], яка насамперед залежить від вологості та температури газової фази. Температура поверхні за якої проводиться масова кристалізація характеризує інтенсивність випаровування розчинника з краплини чи плівки.

Для визначення необхідної кількості теплоти для випаровування важливим параметром є прихована теплота випаровування та теплота кристалізації розчиненої речовини. Теплота кристалізації чисельно дорівнює теплоті розчинення, дана величина для більшості водних розчинів солей є невеликою, тому нею можна нехтувати, порівнюючи її з величиною кількості теплоти, що підводиться на випаровування.

При проведенні процесу масової кристалізації на поверхні нагрітих до високих температур можлива термічна деструкція компонентів, які проходять фазовий перехід чи компонентів, які є в складі рідкої суміші. Іншим небажаним явищем є ефект Ляйденфроста [4], у результаті якого відбувається зниження коефіцієнтів теплопередачі за рахунок формування парового простору між нагрітою поверхнею та краплиною. Іншим фізичним явищем, яке також може суттєво впливати на процес кристалізації є потік Марангоні [5], який виникає в краплині за рахунок виникнення градієнту поверхневого натягу.

В роботі досліджується вплив наявних суспендованих домішок та температури поверхні на кінетику процесу масової кристалізації сульфату амонію. Умови проведення експерименту наступні: температура газового середовища $T_{пов} = 20°C$, відносна вологість повітря $h_{пов} = 30\%$.

В першому досліді використовувався 40% водний розчин сульфату амонію без додавання сторонніх домішок, причому кристалізація круглої краплини відбувається при температурі поверхні $T_{пл} = 90°C$ на якій розміщено предметне скельце з краплиною. Перший фотознімок поверхні краплини в момент часу $\tau =$ 100с від початку експерименту вказує на початок процесу утворення центрів кристалізації (рисунок 1).

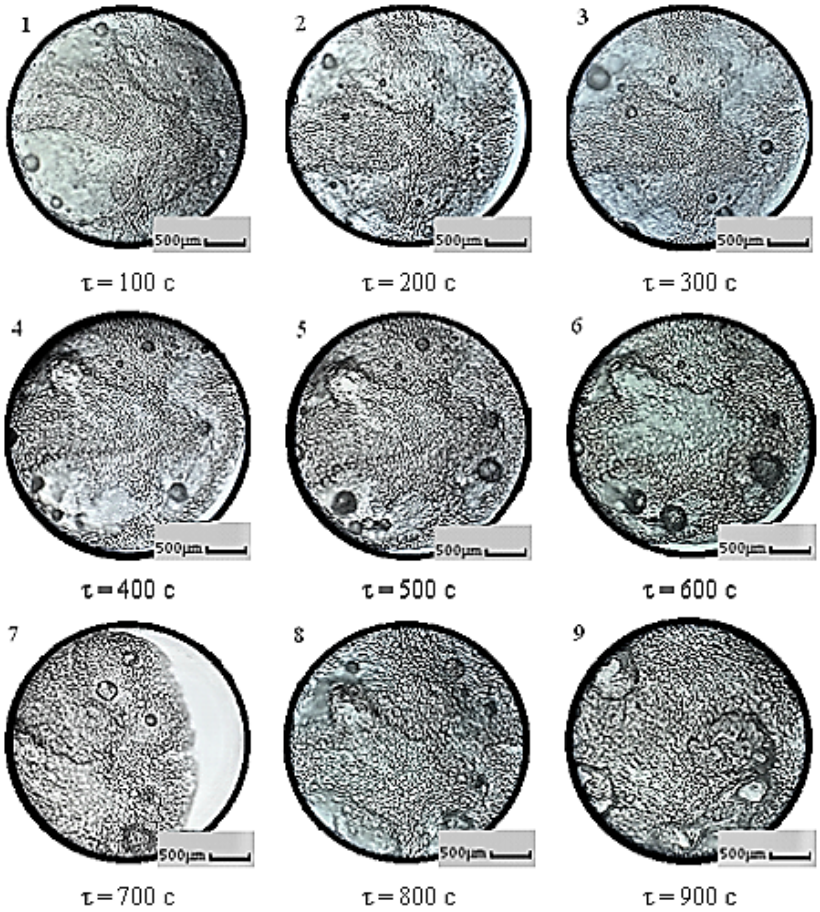

Рисунок 1 - Мікрофотознімки динаміки процесу масової кристалізації краплини 40% розчину СА на скляній поверхні між інтервалами 100с, збільшення х36

Авторська розробка

В об'ємі та на межі краплини з повітрям відбувається формування зародків, їх розмір варіюється 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 $\Delta\tau$ = 100с, 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. Дане явище також пояснює формування сплюснутих до центру кристалізованих краплини, з межами у вигляді щільних агломератів (рисунок 1).

Ріст кристалів при кристалізації на горизонтальній поверхні (фронт кристалізації) відбувається в трьох напрямах, та в момент часу τ = 400с формується стійкий каркас з мікрокристалів сульфату амонію. Після цього починається процес видалення вологи з внутрішніх областей краплини, внаслідок чого бульбашки пари, які досягли максимального розміру утворюють порожнини. Форма мікрокристалів має чітку зернисту структуру з видимими

межами, розміри мікрокристалів варіюються від 10 до 100 мкм.

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 мікрофотографій проводилось з інтервалом $\Delta\tau = 200$с.

В початковий момент часу при $\tau = 0 - 200$с відбувається процес формування зародків, при порівнянні з попереднім зразком даний процес відбувається з більшою інтенсивністю (рисунок 2).

У 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 мікрофотографій з попереднім дослідом у момент часу $\tau \geq 600$с, при тій самій температурі поверхні в процесі випаровування відбувається формування великих бульбашок пари. В цьому випадку краплина кристалізується з формуванням кристалів менш правильної форми. Кристалізована краплина, так само як і в попередньому досліді виплеснута всередину з наявними порожнинами в області біля меж краплини.

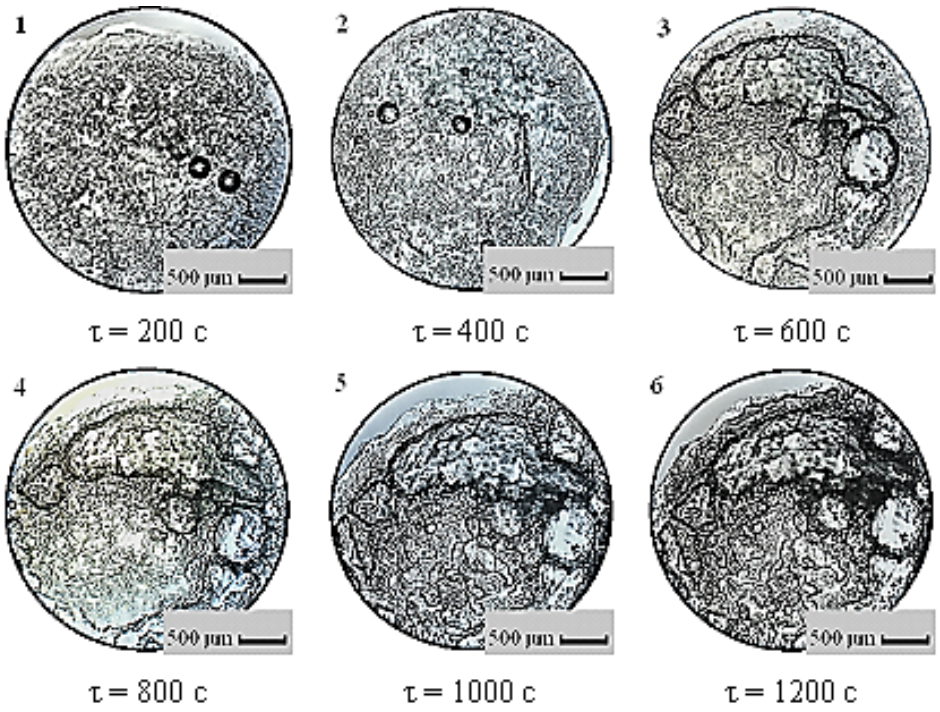

Рисунок 2 - Мікрофотознімки динаміки процесу масової кристалізації краплини 39,2% розчину СА з додаванням 0,8% гуматів у складі на скляній поверхні між інтервалами 200с, збільшення х36

Авторська розробка

Аналіз структури кристалізованої краплини 39,2% водного розчину сульфату амонію з 0,8 % вмістом гуматів на предметному скельці розміщеному на нагрітій поверхні з температурою $T_{пл} = 90°C$ в момент часу $\tau = 1200$с вказує на формування друз та дендритів [6], які знаходяться за межами початкового розміщення краплини. Дане явище пояснюється збільшенням дифузійного опору в центрі краплини, внаслідок чого органічні компоненти частово

закривають поверхню мікрокристалів.

Тому центри кристалізації утворюються за межами краплини та відбувається формування розвиненої кристалічної структури замежами початкового роозміщення краплини на поверхні. Дане явище дозволяє створити передумови для формування нових активних центрів кристалізації для проведення процесу пошарової масової кристалізації.

Висновки.

В даній роботі було розглянуто теоретичні основи кристалоутворення та процесу кристалізації, було сформовано основні параметри, що впливають на процес. Також було приведено фотознімки результатів експериментів, в яких зображено як саме ті чи інші фактори впливали на морфологічну структуру кристалів.

Проведені експерименти показали, що наявність суспендованих чи емульсованих домішок у складі розчину сульфату амонію при масовій кристалізації за температури $T_{пл}$ = 90°С, 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.

Також 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 в подальшому каркасу із кристалів сульфату амонію.

За температури нагрівальної поверхні $T_н$ = 90°С і відповідній температурі покривного скельця $T_{ск}$ = 60°С в процесі масової кристалізації краплини відбувається формування дрібних кристалів з приведеними розмірами від 0,1 до 10 мкм, розміри агломератів більші щонайменше в 1,5 рази. В подальшому основним завданням є більш детальне дослідження впливу домішок органічного походження, що містять поживні речовини на фізико-механічні та фізико-хімічні органо-мінеральних добрив при температурі суспензії 90-98°С.

Література

1. Корнієнко Я. М., Степанюк А. Р. Створення гуміново-мінеральних добрив для забезпечення екологічної рівноваги // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження – 2008. – № 2, с. 48 – 52.

2. Корнієнко Я. М., Мельник М. П., Мартинюк О. В. – Струменево-пульсаційний режим псевдозрідження. / Монографія [Електронний ресурс]. – Київ : НТУУ «КПІ», 2013. – 235 с.

3. Острога, Р. А., Юхименко, Н. П., Михайловский, Я. Э., & Литвиненко, А. В. (2016). Технология получения гранулированных удобрений на органической основе. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, (1 (6)), с. 19-26.

4. Kornienko Y.M., Hayday S.S., Liubeka A.M., Martynyuk 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: 10.1080/02786826.2016.1177163.

References

1. Kornienko Y. M. & Stepaniuk A. R. (2008). Creation of humic and mineral fertilizers to ensure ecological balance. Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation, 2nd ser., 48-52.

2. Kornienko Y.M. & Melnyk M.P. & Martyniuk O.V. (2013) - Jet-pulsation mode of fluidization, p. 235.

3. Ostroga R.A. & Litvinenkko A.V. (2016). Technology of obtaining granular fertilizers on an organic basis. Eastern European Journal of Advanced Technology, 19-26.

4. Kornienko Y.M. & Hayday S.S. (2016), Kinetic laws of the process of obtaining complex humic-organic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator, Ukrainian Food Journal, 144 – 154.

5. J.W.Mullin (2011) Crystallization. Butterworth Heinemann, London.

6. Alberto Baldelli & Reinhard Vehring (2016) Effect of crystallization kinetics on the properties of spray dried microparticles, Aerosol Science and Technology, 50:7, 693-704, DOI: 10.1080/02786826.2016.1177163.

Abstract. *Isothermal crystallization of ammonium sulfate is considered. The basic theoretical principles of the mass crystallization process are given, the factors influencing the morphological structure of ammonium sulfate crystals (temperature, level of solution supersaturation, solution pH level, presence of impurities, etc.) at the crystallization stage and influence the quality of the finished product are determined. The expediency of conducting further studies of the crystallization process at high content of target impurities is substantiated.*

Key words: *crystallization, evaporation, ammonium sulfate, morphological structure.*

Стаття відправлена: 09.03.2021 р.

© Яцюк І.О.