

УДК 661.832.321

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ПЫЛЕВИДНОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Черепанова М.В., Пойлов В.З., Потапов И.С.

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Пермь, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru

Исследован процесс агломерации циклонной пыли хлорида калия, имеющей малый размер частиц и высокое содержание аминов, в аппарате кипящего слоя. Изучено влияние длительности процесса, температуры, расхода пара, вида и расхода связующего на характеристики получаемого агломерата. С использованием оптической и электронной микроскопии выявлены особенности образования агломератов пылевидных частиц хлорида калия, установлены основные этапы процесса агломерации в кипящем слое в присутствии связующего соединения кремния и определен механизм процесса. Установлено, что в присутствии соединения кремния и паров воды на поверхности пылевидных частиц образуются иглообразные кристаллы соединения кремния. Определены оптимальные параметры агломерации циклонной пыли хлорида калия в кипящем слое. При проведении процесса агломерации циклонной пыли при оптимальных условиях получены агломераты, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к готовому гранулированному продукту.

Ключевые слова: хлорид калия, агломерация, кипящий слой

FEATURES OF THE POWDERED POTASSIUM CHLORIDE AGGLOMERATION PROCESS IN A FLUIDIZED BED

Cherepanova M.V., Poilov V.Z., Potapov I.S.

PermStateNationalResearchPolytechnicUniversity, Perm, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru

Powdered potassium chloride with small particle size and high amines content agglomeration process in fluidized bed is investigated. Influence of process duration, temperature, steam flow consumption, binder type and its flow rate on agglomerates characteristics is studied. With use of methods of optic and electron microscopy features of agglomerated powdered potassium chloride formation, basic grades of agglomeration process in fluidized bed and agglomeration process mechanism are established. It was defined that lathlike silicon compound crystals forms on powdered potassium particles surface over water vapor treatment. Optimal parameters of agglomeration process in fluidized bed are established. Agglomeration process with optimal parameters makes possible to obtain agglomerates satisfying the finished product requirements.

Keywords: potassium chloride, agglomeration, fluidized bed

Ежегодно при работе флотационных фабрик на стадии сушки образуется 150 тыс. т хлорида калия в виде циклонной пыли. В настоящее время эта пыль утилизируется не в полном объеме, ввиду малого размера частиц и высокого содержания аминов. Устранить указанные недостатки возможно за счет переработки циклонной пыли в товарный продукт.

Анализ научной и патентной литературы показал, что для утилизации циклонной пыли применяются технология сплавления порошка с легкоплавкими добавками [5]; агломерация в режиме кипящего слоя [4]; окатывание смеси в грануляторах [2]. Для повышения эффективности процесса агломерации используют также механические колебания и воздействие микроволнового поля [3, 1].

Наибольший интерес представляет метод агломерации в кипящем слое, обеспечивающий высокую производительность. Однако закономерности протекания агломерации хлорида калия в кипящем слое мало исследованы. В связи с этим представляет практический интерес изучение влияния основных параметров процесса: вида и расхода связующего, температуры,

длительности проведения процесса и расхода водяного пара на характеристики агломерата.

Исследование проводили на установке, состоящей из кварцевого аппарата кипящего слоя, в который подавали предварительно нагретый воздух и водяной пар с определенным расходом. Методика эксперимента по исследованию процесса агломерации циклонной пыли заключалась в следующем. В исходную циклонную пыль хлорида калия добавляли расчетное количество связующего, смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы и загружали в печь кипящего слоя, параллельно с горячим воздухом подавали острый пар при заданной температуре. Полученный агломерат охлаждали до комнатной температуры, определяли гранулометрический состав и проводили фотомикроскопический анализ на оптическом микроскопе «AxioImager» немецкой фирмы «CarlZeiss» и электронном сканирующем микроскопе «S-3400N» японской фирмы «Hitachi».

Объектом исследования служила циклонная пыль хлорида калия предприятия ОАО «Уралкалий» г. Соликамск (СКРУ-2), образующаяся на стадии сушки флотокон-

центрата в сушильно-грануляционном отделении, следующего состава (% масс.): KCl – 90,85, NaCl – 5,62, нерастворимый остаток – 2,08, CaSO₄ – 0,81, H₂O – 0,28, MgCl₂·6H₂O – 0,23, амины – 0,13. Средний размер частиц исходной циклонной пыли составил – 0,195 мм, содержание пылевой фракции (< 0,14 мм) – 41,7%, а содержание преобладающей фракции (–0,315 + 0,14 мм) – 47,8%. Исследования на электронном микроскопе показали, что частицы циклонной пыли представляют собой агломераты неправильной формы, состоящие из кубических кристаллов хлоридов калия и натрия, первичных микрочастиц кубической формы (хлориды калия и натрия), а также частиц овальной, осколочной, окатанной и сложной форм, относящихся к примесным компонентам, входящих в состав нерастворимого остатка. Пылевая фракция фактически является осколочной фракцией дробления. Все частицы являются сколами с более крупных кристаллов.

Исследование влияния длительности процесса, температуры, расхода пара, вида и расхода связующего проводили при следующих условиях: исходная влажность образца – 5,0%, расход воздуха 50 л/мин, длительность 5–15 мин; температура 200–300°C, расход пара – 40–100 л/(т·мин).

Влияние длительности процесса на гранулометрический состав агломерата изучали при температуре – 200°C и расходе пара 40 л/(т·мин). Установлено, что агломерация циклонной пыли в кипящем слое с продувкой водяного пара в течение 5 мин приводит к повышению среднего размера частиц продукта с 0,195 до 0,410 мм и снижению содержания пылевой фракции (< 0,14 мм) с 41,7 до 7,68%, (в 5,4 раза). Дальнейшее увеличение длительности обработки циклонной пыли острым паром с 5 до 15 мин не приводит к изменению гранулометрического состава агломерата.

Влияние температуры на характеристики продукта агломерации исследовали при длительности процесса 10 мин и расходе пара 40 л/(т·мин). Так, при температуре процесса 200°C средний размер частиц полученного продукта составляет 0,41 мм, содержание пылевой фракции (< 0,14 мм) – 7,62%, а содержание преобладающей фракции (–0,315 + 0,14 мм) – 49,58%. С повышением температуры процесса до 300°C средний размер частиц полученного продукта возрастает до 0,47 мм за счет образования крупных спеченных агломератов. При этом содержание преобладающей фракции снижается до 50,2%, а содержание пылевой фракции увеличивается до 10,46% за счет термического разрушения получен-

ных агломератов. С учетом этого выбрана температура процесса агломерации 200°C.

Результаты исследований влияния расхода пара на характеристики агломерата изучали при температуре – 200°C и длительности процесса 10 мин. Установлено, что при расходе пара 40 л/(т·мин) средний размер частиц полученного продукта составил 0,41 мм, содержание преобладающей и пылевой фракций 49,58 и 7,62% соответственно. При повышении расхода пара до 100 л/(т·мин) средний размер частиц полученного продукта возрастает до 0,49 мм, а содержание преобладающей и пылевой фракций повышается соответственно до 52,7 и 9,56%. Таким образом, повышение расхода пара способствует увеличению среднего размера частиц KCl за счет появления крупных агломератов.

Важным параметром проведения процесса является вид связующего, который позволяет упрочнить агломераты до величины, соответствующей требованиям, предъявляемым к готовому продукту. В качестве связующих веществ использовали воду, раствор кальцинированной соды и соединения кремния с расходом каждого связующего 1 кг/т. При использовании в качестве связующего воды средний размер частиц полученного продукта не превысил 0,41 мм, содержание пылевой фракции (< 0,14 мм) – 7,62%, а преобладающей фракции (–0,315 + 0,14 мм) – 49,6%. В присутствии кальцинированной соды средний размер частиц полученного продукта составил 0,37 мм, а содержание преобладающей и пылевой фракций – 53,9 и 10,11% соответственно. Эти значения близки к данным, полученным при использовании воды. Следовательно, использование в качестве связующего раствора кальцинированной соды и воды нецелесообразно, так как не приводит к упрочнению агломерата (прочность агрегатов невысока и составляет 0,10–0,20 кгс).

При использовании в качестве связующего соединения кремния средний размер частиц полученного продукта снижается до 0,36 мм, а содержание пылевой фракции составляет 10,17%, преобладающей фракции – 56,6%. При увеличении расхода соединения кремния до 5 кг/т средний размер частиц полученного агломерата возрастает до 0,39 мм, а содержание преобладающей и пылевой фракций составляет соответственно 55,2 и 11,9%. Преимуществом использования в качестве связующего раствора соединения кремния является существенное увеличение прочности (статическая прочность агломератов увеличивается до 1,5 кгс).

В результате фотомикроскопического анализа полученных при различных режимах агломератов установлено, что агрегирование частиц происходит в основном на вершинах, а не плоскостях спайности кристаллов KCl. К большим частицам присоединяются агломераты в виде «шубы», которая нарастает в виде тонкодисперсных кристаллов кубической формы. Это является результатом перекристаллизации частиц на поверхности крупных кристаллов KCl.

На рис. 1 приведена микрофотография агломерата хлорида калия, полученного

агломерацией циклонной пыли при температуре проведения процесса 200 °С с использованием воды в качестве связующего. Анализ микрофотографии показывает, что получаемые агломераты имеют неплотную упаковку, входящие в них частицы находятся на значительном расстоянии друг от друга, между частицами наблюдается небольшое число солевых мостиков. Форма агломератов – несферическая, чаще неправильная. На поверхности частиц присутствуют иглообразные, кубические и сферические частицы.

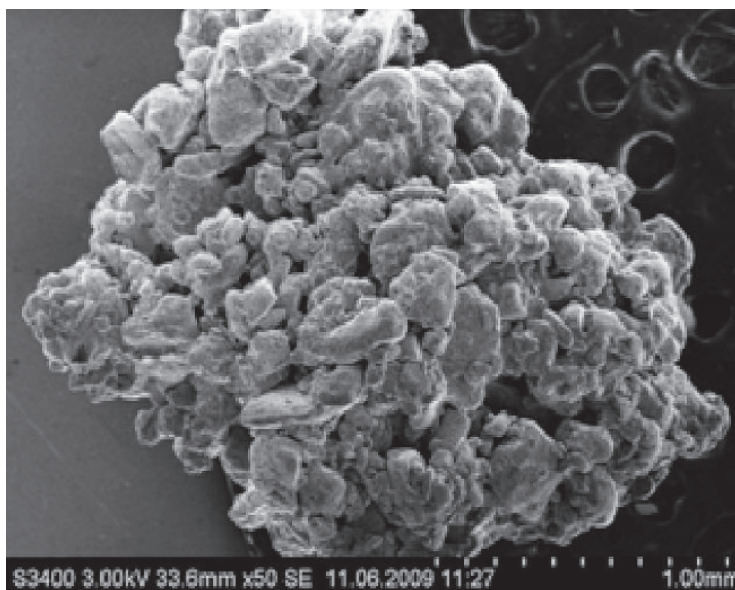


Рис. 1. Микрофотография агломерата при увеличении 50X

На рис. 2 показан агломерат ЦП, полученный в процессе агломерации и сушки в кипящем слое в присутствии соединения

кремния. Агломерат имеет плотную упаковку, большое количество сросшихся контактов, что повышает прочность агломератов.

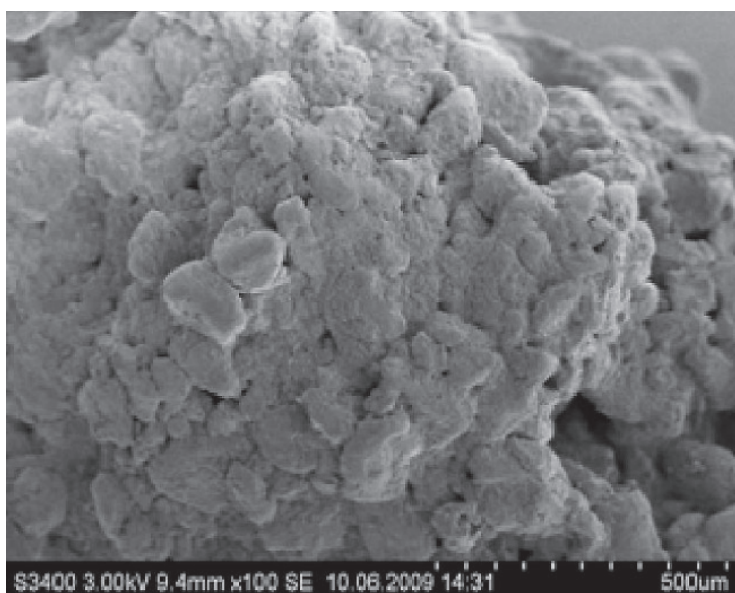


Рис. 2. Микрофотография агломерата при увеличении 100X

На поверхности агломератов, полученных при использовании в качестве связующего соединения кремния (рис. 3), образуется большое количество кристаллов иглообразной формы, появление которых

связано, по-видимому, с влиянием процесса сушки силиката на форму роста кристаллов, происходящего при подаче пара и последующем быстром испарении воды с поверхности частиц в аппарате кипящего слоя.

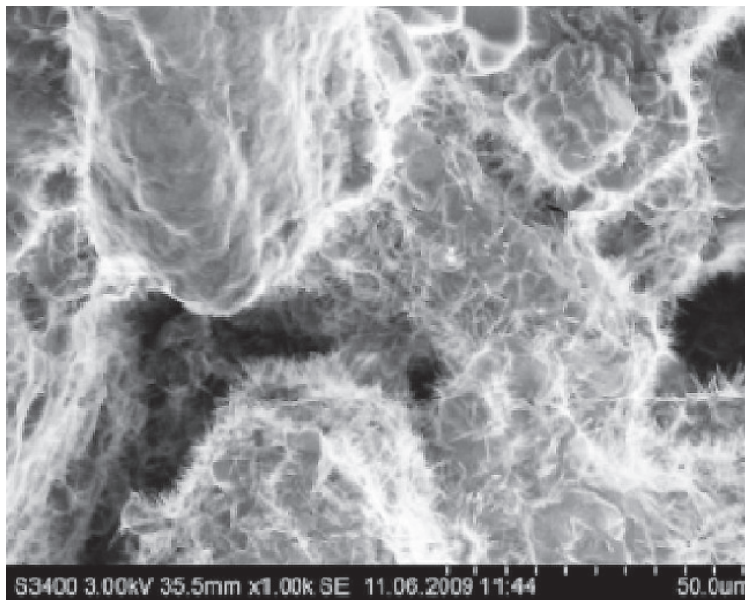


Рис. 3. Микрофотография поверхности агломерата при увеличении 1000X

Можно предположить, что процесс агломерирования в кипящем слое происходит следующим образом. На первом этапе происходит термодесорбция аминов и паров воды с поверхности пылевидных частиц KCl. Пары воды частично растворяют тонкодисперсные частицы KCl, которые затем прилипают к поверхности более крупных частиц. За счет испарения в точке контакта частиц происходит кристаллизация KCl с образованием солевого мостика. Вводимое связующее (соединение кремния) при быстром испарении воды с поверхности частицы в печи кипящего слоя образует иглообразные кристаллы, которые, в свою очередь, увеличивают шероховатость поверхности, частиц и способствуют упрочнению солевых мостиков. Игольчатые кристаллы за счет увеличения шероховатости поверхности, способствуют присоединению новых тонкодисперсных частиц к агломератам. В результате соединения кремния участвует в образовании дополнительных солевых мостиков и упрочнении последних. Помимо этого, соединение кремния за счет собственного термического разложения образует большое число центров кристаллизации, которые упрочняют связи между частицами. Постепенно происходит зарастивание мест контакта, образование крупных агрегатов и их упрочнение.

На основании вышеизложенного можно предположить следующий механизм процесса агломерации пылевидного хлорида калия в кипящем слое с введением острого пара: гидролиз солянокислых аминов водяным паром приводит к ускорению их термодесорбции и отгонки с поверхности кристаллов хлорида калия. После этого возможна как механическая агломерация пылевидных частиц, так и растворение паром части пылевой фракции и перенос тонкодисперсного хлорида калия на более крупные частицы, что приводит к укрупнению агломератов.

Таким образом, получаемый в аппарате кипящего слоя агломерат циклонной пыли KCl с использованием связующего соединения кремния по прочностным характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к готовому продукту. Использование процесса агломерации в аппарате кипящего слоя позволит перерабатывать циклонную пыль KCl в товарный продукт.

Выводы

1. Исследован процесс агломерации в кипящем слое пылевидного хлорида калия, полученного на стадии сушки флотоконцентрата в сушильно-грануляционном отделении СКРУ-2. Установлен механизм процесса агломерации.

2. С использованием фотомикроскопического метода анализа и электронной микроскопии установлено, что процесс агломерации в кипящем слое в присутствии связующего происходит через следующие этапы: термодесорбция аминов с поверхности пылевидных частиц – образование адсорбционных контактов пылевидных частиц с крупными частицами – протекание процесса перекристаллизации с образованием кристаллизационных мостиков – зарастивание поверхности крупных частиц – упрочнение сформировавшихся агломератов.

3. Выявлено, что в присутствии соединения кремния и паров воды на поверхности пылевидных частиц образуются иглообразные кристаллы соединения кремния. Получаемые при оптимальных условиях агломераты имеют высокую статическую прочность, соответствующую требованиям, предъявляемым к готовому гранулированному продукту.

Список литературы:

1. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения – М.: Химия, 1987. – 256 с.
2. Способ высокоскоростного гранулирования порошкообразных материалов и устройство для его осуществления: патент России № 2000101699/12.2001 / Гузь М.А., Фарков Г.С., Шестаков К.В., Путнев Н.А. – Бюл. № 10.
3. Способ сушки-агломерации дисперсных материалов: патент России № 2004133699/06.2006. / Симачев А.В. – Бюл. № 33.
4. Способ и устройство для агломерации чувствительных к гидролизу веществ с помощью водяного пара: патент

России № 97105693/25.1999 / Инна Зайфферт, Ханс Улеманн, Райнхардт Вальтер, Йоахим Мартин Мааш. – Бюл. № 28.

5. Способ получения гранулята хлорида калия: патент России № 95102435/25.1997 / Ковган П.А. Тарасов А.В. Галушенко В.В. Волков В.А. Козырев В.В. – Бюл. № 19.

References

1. Kuvshinnikov I.M. Mineralnye udobreniya I soli: Svoystva I sposoby ihuluchsheniya. M. Khimiya, 1987. 256 p.
2. Guz M.A., Farkov G.S., Shestakov K.V., Putnev N.A. Sposoby sokoskorostnogo granulirovaniyaporo shkoobraznykh materialov I ustroystvodlya ego osuschestvleniya // Patent Rossii№ 2000101699/12.2001. Byul. no. 10.
3. Simachev A.V. Sposobsushki-aglomeratsii dispersnykh materialov // Patent Rossii№2004133699/06.2006. Byul. no. 33.
4. Inna Zaiffert, Hans Ulemann, RainhardValter, Yoahim Martin Maash. Sposob i ustroystvo dlya aglomeratsii chuvstvitelnykh k gidrolizuveschestv s pomoschyu vodyanogo para // Patent Rossii№ 97105693/25.1999. Byul. no. 28.
5. KovganP.A. TarasovA.V. GaluschenkoV.V. VolkovV.A. KozyrevV.V. Sposob polucheniya granulyata chloride kaliya // PatentRossii№ 95102435/25.1997. Byul. no. 19.

Рецензенты:

Онорин С.А., д.х.н., профессор, профессор кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Островский С.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии неорганических веществ Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 30.01.2012.