

УДК 661.832.321

ОКАТЫВАНИЕ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ ХЛОРИДА КАЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩИХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Черепанова М.В.

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

В работе представлены результаты изучения смачиваемости и агломерационной способности циклонной пыли хлорида калия растворами связующих различного типа. Изучена смачиваемость, скорость впитывания и адгезионная способность связующих различного типа. Приведены оптимальные температура и длительность агломерационного гранулирования циклонной пыли методом окатывания и показано их влияние на характеристики получаемых гранул. Установлена эффективность к агломерации различных связующих. С помощью электронной микроскопии установлено наличие микрокристаллов, их агломератов и кристаллических мостиков между кристаллами KCl на поверхности гранул, полученных из циклонной пыли. Определены состав образующихся фаз и вероятность протекания реакций между компонентами циклонной пыли и раствором наиболее эффективного связующего – карбоната натрия. Доказан перевод солянокислого амина в основную форму. Изложен механизм упрочнения гранул раствором карбоната натрия. Представлены принципы подбора эффективного связующего.

Ключевые слова: смачиваемость, флотореагенты, связующее, циклонная пыль, хлорид калия, метод окатывания

BALLING CYCLONE DUST POTASSIUM CHLORIDE USING OF VARIOUS TYPES OF BINDERS

Cherepanova M.V.

Perm State National Research Politechnical University, Perm, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru

The results of the study of the wettability and the sintering ability of potassium chloride solutions cyclone dust binders of various types. Studied the wettability, absorption rate and adhesive properties of various types of binders. The optimal temperature and duration of the agglomeration granulation cyclone dust metol balling and shows their impact on the characteristics of the resulting granules. The efficiency of different binders to agglomerate. With the aid of electron microscopy revealed the presence of microcrystals of crystalline agglomerates and bridges between crystals of potassium chloride on the surface of the granules obtained from the cyclone dust. The composition of phases formed and the probability of the reactions between the components of the cyclone dust and the most effective solution of the binder – sodium carbonate. We prove translation hydrochloride amine in base form. The paper presents the mechanism of hardening the granules with a solution of sodium carbonate. The principles of selection of an effective binder.

Keywords: wettability, flotoreagent, binder, cyclone dust, potassium chloride, method of pelletizing

При производстве флотационного хлорида калия одной из основных проблем является образование значительного количества циркулирующей в процессе циклонной пыли (ЦП), которая является мелкодисперсной солью с высоким содержанием флотореагентов (алифатических аминов), плохо поддается прессованию. В настоящее время ЦП KCl на стадии прессования добавляют к флотоконцентрату, что приводит к ухудшению качества получаемого прессата.

Анализ научной и патентной литературы показал [1–5, 9], что наибольший интерес представляет гранулирование методом окатывания, который имеет высокую производительность и позволяет получить товарный продукт. В связи с этим целью работы являлось определение оптимальных параметров гранулирования ЦП хлорида калия методом окатывания со связующими различного типа и установление механизма образования прочных гранул.

Объект исследования: циклонная пыль (ЦП) хлорида калия (KCl), содержащая примеси флотореагентов, полученная на предприятии ОАО «Уралкалий», г. Березники (БКРУ-2). ЦП имеет химический состав (мас. %): KCl – 90,85; NaCl – 5,62; H₂O – 2,08; CaSO₄ – 0,81; H₂O – 0,28; MgCl₂·6H₂O – 0,23; амины – 0,13. Гранулометрический состав ЦП (мас. %): фракция более 0,315 – 0,06; –0,315 + 0,16 – 8,305; –0,16 + 0,125 – 8,592; –0,125 – 83,043. Средний размер частиц – 0,136 мм.

Анализ размера и морфологии частиц ЦП KCl на электронном сканирующем микроскопе «S-3400N» показал, что частицы пыли – это агломераты неправильной формы. На их поверхности видны встроенные кубические частицы, большое количество пор, что приводит к увеличению внешней и внутренней поверхности ЦП, адсорбированию аминов, которые отрицательно влияют на смачивание частиц, а также приводят к повышению поглощения связующего и воды.

Результаты измерений смачиваемости и характеристики растворов связующих

Вид связующего	pH	Плотность г/см ³	Вязкость, мПа·с	Поверхностное натяжение, мН/м	Показатель смачиваемости – высота подъема связующего, см	Угол смачивания, градусы	Скорость впитывания (капельный метод)	Адгезионная способность, м/с
H ₂ O	7,1	0,998	1,00	72,8	0,49 ± 0,01	89,97 ± 0,67	28 мин	0,038
Na ₂ S ₂ O ₃	7,0	1,359	1,11	45,84	0,53 ± 0,09	89,66 ± 0,34	27 мин	0,025
(NH ₂) ₂ CO	7,0	1,311	1,42	37,90	0,39 ± 0,07	89,26 ± 0,48	30 мин	0,344
ЛСТ	6,2	1,318	1,41	33,84	0,50 ± 0,09	89,15 ± 0,51	10 мин	0,356
Na ₂ CO ₃	12,0	1,381	1,44	33,14	1,40 ± 0,11	88,85 ± 0,47	3,5 мин	0,462

Большое влияние на процесс образования гранулированного продукта оказывает смачивание поверхности компонентов смеси раствором связующего, которое осложняется из-за наличия на поверхности частиц ЦП КС1 значительных количеств гидрофобных реагентов. Проведены исследования смачиваемости ЦП КС1 водой и водными растворами связующих различного типа с массовой концентрацией 10 %: карбамид, натрий серноватистый, лигносульфонат технический, карбонат натрия по методикам, разработанным на кафедре ХТ ПНИПУ [7], с определением угла смачивания на тензиометре «К 100» фирмы «KRUSS», показателя смачиваемости – высоты подъема связующего, длительности впитывания каплей связующего (см. таблицу).

Также проведен расчет адгезионной способности (м/с), отражающей способность связующих смачивать дисперсный порошок и проникать в поры поверхностного слоя:

$$A = \frac{\cos \theta \cdot \sigma}{\eta}, \quad (1)$$

где A – адгезионная способность, м/с; $\cos \theta$ – косинус угла смачивания; σ – поверхностное натяжение, мН/м; η – вязкость раствора связующего, мПа·с.

Из анализа данных (таблица) видно, что показатель смачиваемости (высота подъема раствора связующего) и краевой угол смачивания и адгезионная способность находятся в обратной зависимости друг с другом. Раствор карбоната натрия имеет почти в 3 раза более высокий показатель смачиваемости флотационного КС1 по сравнению с другими связующими и наименьшее значение угла смачивания. Все связующие кроме карбоната натрия образуют на поверхности хлорида калия капли шариковой формы, имеющие большую продолжительность впитывания, что обусловлено присутствием флотореагентов в хлориде калия, гидрофобизирующих

поверхность порошка. Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшую смачиваемость и скорость смачивания поверхности гидрофобного порошка флотационного хлорида калия, покрытого примесями солянокислых аминов, проявляет связующее – раствор карбоната натрия.

Исследования по гранулированию ЦП КС1 методом окатывания проводили на отработанной установке и по известной методике [6, 10].

Исходную циклонную пыль хлорида калия смешивали с расчетным количеством связующего вещества. Смесь тщательно перемешивали до получения однородного пластифицирующего материала, а затем продавливали через перфорированные отверстия с заданным размером ячейки (от 2,0 до 5,0 мм) и давлением формования (от 0,125 до 0,750 кг/см²). Полученный материал загружали в барабанный гранулятор с электрическим приводом для вращения с заданной скоростью, нагретый до определенной температуры. Для этого в рубашку барабана-гранулятора подавали горячую воду, нагретую в термостате до требуемой температуры, которую определяли с помощью термометра. Барабанный гранулятор имел следующие размеры: длина – 310 мм, внутренний диаметр – 50 мм. Скорость вращения барабанного гранулятора составляла 40 об/мин и во всех опытах была постоянной.

Перед проведением эксперимента барабан-гранулятор разогревали до температуры опыта (25, 50, 75, 90 °С). Продолжительность гранулирования тукосмеси в барабане изменяли от 30 до 300 с. После истечения заданного промежутка времени открывали крышку барабана-гранулятора и при его вращении выгружали гранулы на поддон. Полученный гранулят сушили, а затем с помощью ситового анализа определяли гранулометрический состав и измеряли статическую прочность гранул на приборе ИПГ-1М.

Температура является важным параметром проведения процесса окатывания, влияющим на качество получаемого продукта. Проведены эксперименты по гранулированию ЦП в интервале температур 20–90 °С с использованием в качестве связующего карбоната натрия с расходом 14,0%. Результаты исследований показали, что повышение температуры при гранулировании приводит к увеличению выхода продукта и сопровождается получением более прочных гранул и снижением содержания влаги в продукте, поступающем на сушку, последнее способствует формированию более прочных кристаллических мостиков. Максимальный выход (51,67%) и статическая прочность гранул ($10,01 \pm 0,42$ Н/гранула) получены при температуре процесса окатывания 90 °С.

Исследования процесса гранулирования показали, что важным критерием технологии окатывания является длительность пребывания тукосмеси в аппарате. Исследования проводили при ранее найденных оптимальных параметрах. Как показали результаты исследований, выход и статическая прочность гранул проходят через экстремум, а прочность гранулята снижается с увеличением длительности пребывания смеси в аппарате. Продолжительность окатывания составляет 180 с.

Исследование агломерационного гранулирования ЦП КС1 с растворами связующих – проводили при ранее найденных оптимальных параметрах. В ходе экспериментов было определено, что наиболее эффективным связующим является 10%-ный водный раствор карбоната натрия: при его расходе 14,0% достигается максимальный выход (51,67%) и прочность гранул товарной фракции ($10,01 \pm 0,42$ Н/гранула). Исследуемые растворы связующих можно расположить в убывающий ряд эффективности к агломерации: Na_2CO_3 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ЛСТ-(NH_4)₂СО-вода, в котором максимальная эффективность достигается при использовании в качестве связующего – 10%-ного водного раствора карбоната натрия.

На следующем этапе изучили механизм образования прочных гранул, т.е. механизм действия связующего – водного раствора карбоната натрия.

В процессе гранулирования и сушки на поверхности и внутри гранул КС1 образуются микрокристаллы различного характера, которые являются рентгеноаморфными и их состав невозможно определить с помощью рентгенофазового анализа, в связи с этим установление механизма упрочнения гранул КС1 представляет собой сложную

задачу. Для этого на электронном микроскопе «S-3400N» устанавливали наличие микрокристаллов, их агломератов и кристаллических мостиков между кристаллами КС1 на поверхности гранул, полученных из циклонной пыли. А затем с помощью термодинамического анализа с использованием специализированной компьютерной программы определяли состав образующихся фаз и вероятность протекания реакций между компонентами ЦП и раствором наиболее эффективного связующего – карбоната натрия.

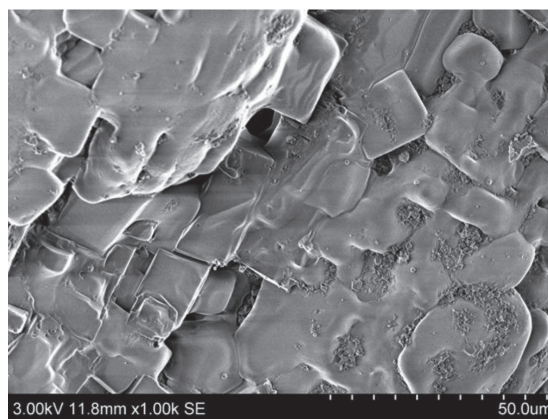


Рис. 1. Микрофотография поверхности гранулы, агломерированной с карбонатом натрия (увеличение 1000X)

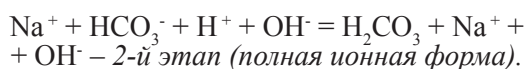
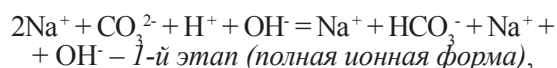
На поверхности агломератов, полученных при использовании в качестве связующего карбоната натрия (рис. 1), на поверхности гранулы видно большое количество кристаллов различной формы. Гранула состоит из агломератов, а агломерируемые частицы носят осколочный характер, на их поверхности видно большое количество дефектов. Частицы имеют ровные сглаженные грани, но расположены на расстоянии друг от друга. Наличие большого количества кристаллических дефектов (пор и трещин) и значительное расстояние между частицами способствует образованию слабых фазовых контактов и гранул, имеющих малую прочность.

В результате термодинамического анализа установлено, что при взаимодействии карбоната натрия с примесями ЦП, образуются карбонаты (MgCO_3 , CaCO_3 , FeCO_3) и оксид железа (III) (Fe_2O_3), которые нерастворимы в воде и в процессе сушки кристаллизуются на частицах ЦП в виде кристаллических образований различной формы (наростов). Карбонаты щелочноземельных металлов MeCO_3 , образующиеся в растворе, содержат некоторую долю ас-

социированного с ним основания $\text{Me}(\text{OH})_2$, однако обнаружить их сложно. Поэтому была проверена вероятность протекания реакции между солянокислым амином и гидроксидом щелочноземельного металла ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Расчеты показали, что эта реакция в указанных условиях не протекает.

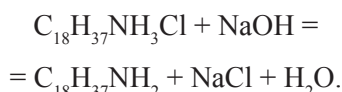
При растворении соды в воде протекают следующие реакции:

Сода диссоциирует на ионы натрия и гидрокарбоната, гидролизу подвергается гидрокарбонатный ион, реакция двухступенчатая:



Продуктами первой ступени гидролиза является кислая соль гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и гидроксид натрия NaOH . Продукты второй – гидроксид натрия и слабая угольная кислота H_2CO_3 . Согласно термодинамическим расчетам, вероятно протекание обеих реакций.

В результате диссоциации соды образуются свободные ионы OH^- , в растворе присутствует NaOH . При растворении карбоната натрия в воде получается раствор с сильно выраженной щелочной средой [8], который реагирует с аминами по реакции перевода солянокислого амина в основную форму термодинамически возможна в любых условиях:



Из литературных данных известно, что для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями). Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония. В работе [8] автором предложен способ изучения разрушения пленки аминов, образующих сплошное покрытие, в присутствии связующих различного типа, путем электронной микроскопии. Для этого были приготовлены чистые растворы солянокислого амина (концентрация 0,5%), карбоната натрия (концентрация 10%), которые затем нанесли тонким слоем на стеклянную поверхность и высушили при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученные образцы пленок снимали на электронном микроскопе (рис. 2 и 3).

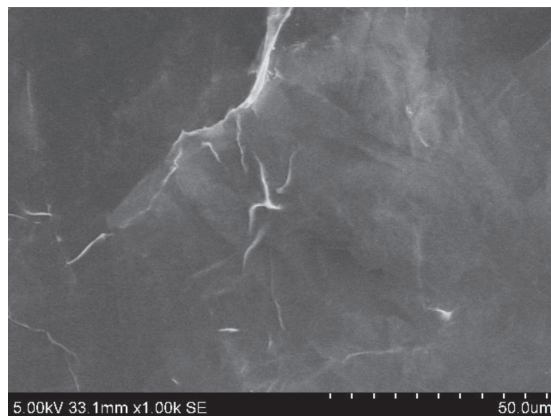


Рис. 2. Микрофотография пленки чистого солянокислого амина при $T = 25^\circ\text{C}$ (СЭМ, увеличение 1000X)

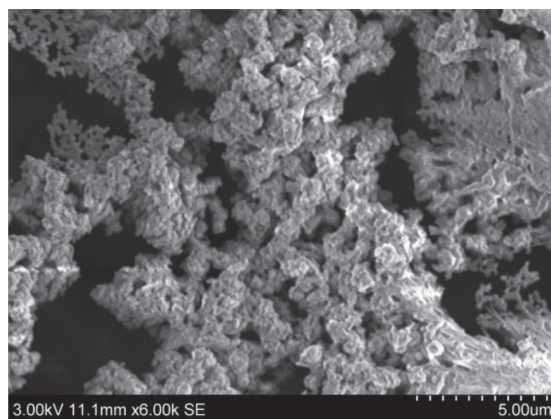


Рис. 3. Микрофотография пленки амина, обработанного карбонатом натрия при $T = 25^\circ\text{C}$ (СЭМ, увеличение 6000X)

Поверхность пленки солянокислого амина (рис. 2) имеет ровное сплошное покрытие. При нанесении на поверхность солянокислого амина раствора карбоната натрия (рис. 3), амины трансформируются в основную форму, при этом сплошная пленка амина разрушается, образуются глобулы, а в процессе высыхания происходит кристаллизация микрокристаллов связующего (карбоната натрия). Исследования пленки солянокислого амина, обработанной раствором Na_2CO_3 , показали, что пленка амина разрушается. Из приведенных данных следует, что карбонат натрия взаимодействует с солянокислым амином, при этом поверхность частиц ЦП приобретает гидрофильные свойства, что сопровождается хорошим смачиванием, и в дальнейшем приводит к образованию прочных кристаллических мостиков. Также сцепление между частицами ЦП КС1 происходит за счет действия связующего и образования микрокристал-

лов, состоящих из оксида железа (III) и карбонатов кальция, магния и железа (II). При агломерационном гранулировании ЦП КС1 с раствором карбоната натрия статическая прочность составила $10,01 \pm 0,41$ Н/гран.

Нами проведен анализ, на основе которого можно заключить, что механизм действия различного типа связующих существенно различается.

На основе проведенной работы можно сделать вывод, что связующее должно быть многокомпонентным, а его различные компоненты должны выполнять различные функции: повышать смачиваемость поверхности частиц, увеличивать количество центров кристаллизации, формировать прочные кристаллические мостики, обеспечивать цементацию гранул составом, устойчивым к температурному воздействию, изменять структуру и повышать плотность упаковки частиц в грануле.

Список литературы

1. Классен П.В. Гранулирование [Текст] / П.В. Классен, И.Г. Гришаев, И.П. Шомин. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств [Текст]: учебник для вузов / В.И. Косинцев, А.И. Михайличенко, Н.С. Крашенинникова, В.М. Миронов, В.М. Сулягин. – М.: ИКЦ «Академкнига». – 2010. – 371 с.
3. Пат. CN 1769248 Китай, МПК7 C 05 G 5/00, C 05 G 5/00. Granule potassium chloride production method [Текст] / C.W. Chen. – № CN20041067909; заявл. 05.11.2004; опубл. 10.05.2006. – 2 с.
4. Пат. 2357943 Российская Федерация, МПК C05D1/02. Способ получения гранулированного калийного удобрения [Текст] / Н.П. Крутько, В.В. Шевчук, И.Б. Жданович, Т.Г. Рудаковская, Е.В. Воробьева, Д.В. Чередниченко, В.М. Кириенко, А.Д. Любушенко, М.М. Варава; патентообладатель Республиканское унитарное предприятие «ПО «Беларуськалий», Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» – № 2007122887/15, заявл. 18.06.2007; опубл. 10.06.2009, – 1 с.
5. Пат. 2359910 Российская федерация, МПК C01D3/22. Способ получения влагостойкого хлористого калия с улучшенными реологическими свойствами [Текст] / Андреева Н.К., Букша Ю.В. и др.; заявитель и патентообладатель Республиканское унитарное предприятие «ПО «Беларуськалий». – № 2007124214/15; заявл. 27.06.2007; опубл. 27.06.2009. – 1 с.
6. Федотова О.А. Гранулирование циклонной пыли хлорида калия методом окатывания [Текст] // О.А. Федотова, В.З. Пойлов, Э.Г. Сидельникова, М.В. Сыромятникова, А.В. Новоселов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 3. – С. 29–34.
7. Федотова О.А. Исследование процесса смачиваемости порошка КС1, содержащего примеси флотореагента [Текст] / О.А. Федотова, М.В. Черепанова, В.З. Пойлов // Вестник ПНИПУ. – 2012. – № 13. – С. 16–21.
8. Федотова О.А. Разработка технологии получения гранулированных NPK-удобрений методом окатывания на основе сульфата аммония и хлорида калия, содержащего примеси фотореагентов: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2012. – 127 с.
9. Черепанова М.В. Особенности процесса агломерации хлорида калия в кипящем слое [Текст] / М.В. Черепанова, В.З. Пойлов, И.С. Потапов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 3–2. – С. 452–456.
10. Черепанова М.В. Технология гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания: дис. ... канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2013. – 187 с.