

М.В. Черепанова, А.Р. Хасанова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

**ОПТИМИЗАЦИЯ СУШКИ ГРАНУЛ ХЛОРИДА КАЛИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ АГЛОМЕРАЦИОННОГО
ГРАНУЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ
МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ**

Каждый год при работе четырех флотационных фабрик предприятия ОАО «Уралкалий» на стадии сушки образуется около 600 тыс. т мелкодисперсного хлорида калия в виде циклонной пыли, которая существенно ухудшает качество готового продукта. Применение удобрения в виде тонкодисперсного порошка неэффективно из-за большого пылеуноса, потерь при транспортировании и гигроскопичности. На флотофабриках ОАО «Уралкалий» циклонную пыль подвергают совместному прессованию с мелкозернистым продуктом на валковых прессах, что приводит к ухудшению качества получаемого прессата. На галургических фабриках циклонную пыль растворяют и полученный раствор подают в вакуум-кристаллизатор для предотвращения загрязнения кристаллизующего хлорида калия примесями хлорида натрия. Недостатком такой технологии является увеличение затрат на повторную переработку. Устранить указанные недостатки возможно за счет переработки циклонной пыли в товарный продукт, что позволит решить не только технико-экономические, но и экологические проблемы и приведет к улучшению качества основного продукта – гранулированного КСI, получаемого прессованием. Комплексное изучение возможности переработки циклонной пыли путем агломерационного гранулирования в товарный продукт позволит улучшить качество основного продукта и снизить затраты на электроэнергию и расход пылеподавляющих реагентов.

Приведена методика проведения исследований стадии сушки гранулированного хлорида калия, полученного методом окатывания.

Изучено влияние температуры и продолжительности процесса сушки на характеристики получаемых гранул. На основании полученных экспериментальных данных приведены оптимальные параметры процесса сушки. Установлено и обосновано наличие

дефектов в кристаллической структуре гранул товарной фракции, полученных при использовании связующих различного типа, в зависимости от температуры проведения процесса сушки.

Ключевые слова: хлорид калия, гранула, сушка, продолжительность, температура, влага, кристаллические дефекты.

M.V. Cherepanova, A.R. Khasanova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

OPTIMIZATION OF DRYING THE GRANULES OF POTASSIUM CHLORIDE OBTAINED BY THE SINTER GRANULATION CYCLONE DUST BY BALLING

Every year of work of four flotation plants at "Uralkali" in the drying step produces about 600 tons of fine potassium chloride in the form of a cyclone dust, which significantly affects the quality of the finished product. The use of fertilizers in the form of a fine powder is ineffective because of the large dust discharge, losses during transportation and water absorption. On flotation plants of "Uralkali" cyclone dust are co-pressed with fine-grained product on the roller presses, which leads to a deterioration of the quality of produced pressata. In halurgical factories the cyclone dust are dissolved and the resulting solution is feed into a vacuum crystallizer to prevent contamination of the crystallized potassium chloride with sodium chloride impurities. The disadvantage of this technology is increase of recycling cost. Processing of the cyclone dust into marketable products that will resolve not only the technical and economic, but also environmental issues, and will improve the quality of the main product – granular KCl produced by compression. Comprehensive study of the possibility of cyclone dust processing into marketable products by agglomeration granulation will improve the quality of the main product and the lower energy and dust suppression agents consumption.

Technique of the research stage of drying of granular potassium chloride produced by palletizing was discussed.

The effect of temperature and duration of the drying process on characteristics of the granules has been studied. Based on the experimental data optimum parameters of the drying process was found. Presence of grounded defects in the crystal structure of commercial pellets fractions obtained using different types of binding, depending on the temperature of the drying process was confirmed.

Keywords: potassium chloride, granule, drying, duration, temperature, damp, crystal defects.

В процессе гранулирования между частицами образуются определенные связи, которые обеспечивают пластичность материала и позволяют изменять форму гранул без их разрушения¹ [1, 2]. Для получения готового продукта необходимо упрочнить связи, придав жесткость полученной в процессе гранулирования структуре. Это достигается удалением жидкой фазы или переводом ее в твердую в процессе сушки гранулята, что приводит к интенсивной кристаллизации твердых компонентов внутри гранулы. Для гранул, подвергающихся длительному хранению и транспортированию, процесс сушки очень важен [3].

В процессе сушки образуются новые фазовые контакты, кристаллические спайки между отдельными частицами гранулы, приводящие к увеличению прочности. Конечное содержание влаги в продукте в значительной мере определяет физико-механические свойства (прочность, слеживаемость, гигроскопичность и др.), а с увеличением содержания влаги физико-механические свойства значительно ухудшаются. Влага, входящая в состав гранул, включает поверхностную влагу, удерживаемую в гранулах механическими силами сцепления, сорбционную влагу, удерживаемую вследствие адсорбции и абсорбции, и капиллярную влагу, заполняющую капилляры и поры гранул [1, 4].

Процесс сушки протекает с определенной скоростью, которая зависит от формы связи влаги с материалом и механизма превращения в нем влаги, при этом длительность процесса сушки определяется следующими факторами [4]:

- структурой материала и формой связи влаги с ним;
- размерами частиц высушиваемого материала;
- величиной начальной и конечной влажности материала, а также его температурой;
- параметрами теплоносителя (температура, влагосодержание, скорость).

Целью работы являлось исследование процесса сушки гранул, полученных путем агломерационного гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания при оптимальных условиях.

¹ Патент 99100811 РФ, МПК 7 В01J2/00. Способ гранулирования тонкодисперсных материалов и устройство для его осуществления / Л.И. Барышникова, С.А. Виноградов, О.Е. Кабанова [и др.]. Оpubл. 2000.11.20; Патент 2157356 РФ, МПК 7 С05D1/00, С01D3/22. Способ получения гранулированного хлорида калия / Ю.С. Сафрыгин, Ю.В. Букша, Г.В. Осипова [и др.]. Оpubл. 2000.10.10; Патент 2307115 РФ, МПК 7 С05В7/00, В01J2/28, С05G5/00. Способ кондиционирования гранулированных удобрений / И.Г. Гришаев, А.Я. Сырченков, И.Н. Громова [и др.]. Оpubл. 2007.09.27.

Для достижения поставленной цели необходимо исследовать:

– влияние температуры и продолжительности процесса сушки на характеристики гранул;

– наличие дефектов в кристаллической структуре гранул в зависимости от температуры проведения сушки и вида связующего, используемого при окатывании.

Объектом исследования служили гранулы товарной фракции размерами +0,7–5,0 мм, полученные путем агломерационного гранулирования циклонной пыли флотационного хлорида калия, содержащей примеси флотореагентов (ОАО «Уралкалий» г. Березники (БКПРУ-2)), при ранее найденных оптимальных условиях [5, 6], химический и гранулометрический составы которой приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Гранулометрический состав мелкодисперсного хлорида калия
(средний размер частиц – 0,136 мм)

Размер фракции, мм	Более 0,315	0,315–0,16	0,16–0,125	Менее 0,125
Содержание фракции, %	0,06	8,305	8,592	83,043

Таблица 2

Химический состав мелкодисперсного хлорида калия

Вещество	Вода	KCl	NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaSO ₄	Н.О.*	Амины
Содержание, мас. %	0,28	90,85	5,62	0,23	0,81	2,08	0,13

* Н.О. – нерастворимый остаток.

Видно, что содержание полезного компонента хлорида калия в мелкодисперсном флотационном хлориде калия составляет около 90 %, а количество аминов – 0,13 % (130 г/т). Мелкодисперсный хлорид калия на 83 % представлен фракцией размером менее 0,125 мм, средний размер частиц не превышает 136 мкм.

Исследования процесса сушки проводили в сушильном шкафу при температурах 90, 150, 200 и 400 °С. Методика эксперимента заключалась в следующем: полученные путем окатывания при оптимальных условиях влажные гранулы товарной фракции взвешивали, переносили в лодочки и помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры опыта. Продолжительность процесса составляла: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин. Затем гранулы, охлажденные до температуры окружающей среды, повторно взвешивали, определяли гра-

нулометрический состав и статическую прочность на приборе ИПГ-1М. В каждом опыте для увеличения достоверности получаемых данных проводили 10 параллельных измерений, из которых находили среднее значение.

По результатам эксперимента рассчитывали скорость процесса сушки (1) и среднюю степень обезвоживания (2):

$$X = \frac{(M_{\text{нач}} - M_{\text{кон}})100}{M_{\text{нач}}}; \quad (1)$$

$$W = \frac{X_2 - X_1}{\Delta\tau}, \quad (2)$$

где $M_{\text{нач}}$ и $M_{\text{кон}}$ – начальная и конечная масса гранул, г; X_1 и X_2 – степень обезвоживания гранул в момент времени τ_1 и τ_2 ; $\Delta\tau$ – длительность процесса, мин, $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$.

Результаты исследований процесса сушки гранулированного хлорида калия, полученного путем гранулирования циклонной пыли методом окатывания, представлены на рис. 1–3.

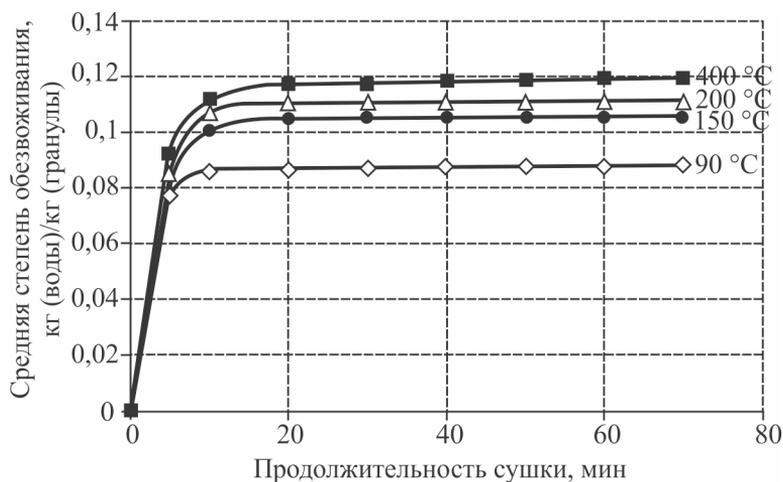


Рис. 1. Влияние продолжительности и температуры процесса сушки на степень обезвоживания

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что степень обезвоживания с увеличением температуры и продолжительности сушки возрастает. При 90, 150 и 200 °C происходит удаление влаги с поверхности гранулы, а при 400 °C, вероятно, наблюдается удаление межкристаллической влаги.

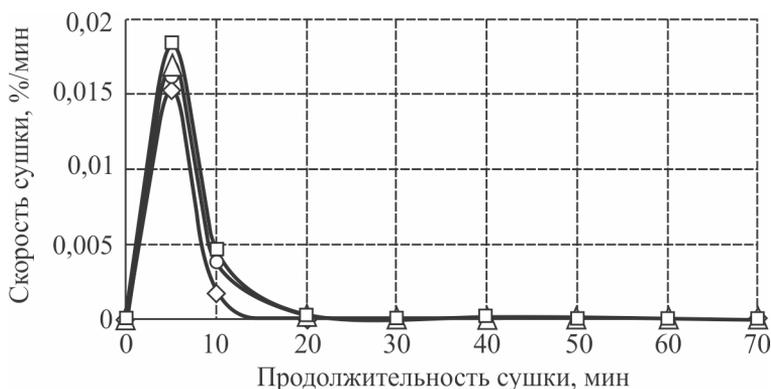


Рис. 2. Влияние продолжительности и температуры процесса на скорость сушки: —◇— 90 °C; —○— 150 °C; —△— 200 °C; —□— 400 °C

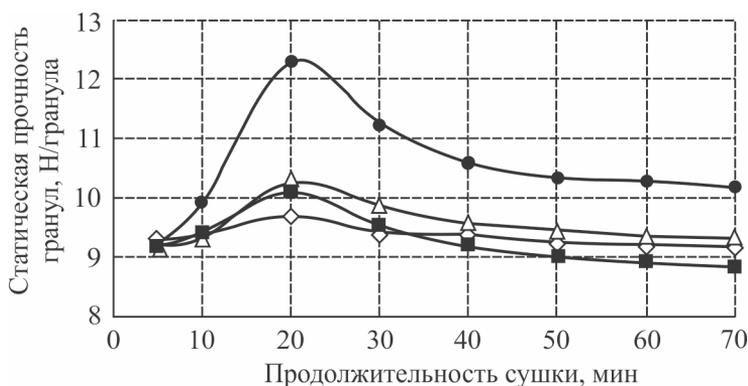


Рис. 3. Влияние продолжительности и температуры процесса сушки на статическую прочность гранул: —◇— 90 °C; —●— 150 °C; —△— 200 °C; —■— 400 °C

Анализ экспериментальных данных (см. рис. 2) процесса сушки в динамическом режиме показал, что кривые скорости носят экстремальный характер, проходя через максимум при продолжительности процесса 5 мин. При одинаковой продолжительности сушки (10 мин), скорость процесса при температуре 90 °C составляет 0,0018 %/мин, при 150 °C – 0,0039 %/мин, при 200 °C – 0,0044 %/мин, а при 400 °C – 0,0046 %/мин. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса скорость сушки в зависимости от температуры изменяется незначительно. Установлено, что с увеличением продолжительности сушки скорость процесса замедляется, так как при малой длительности сушки влага легко удаляется с поверхности гранул и величина скорости высокая. При увеличении продолжительности процесса выделение влаги затруднено, поскольку она начинает удаляться из капилляров

гранулы, т.е. изнутри гранулы, что приводит к снижению скорости процесса. С повышением длительности процесса сушки прочность гранул сначала возрастает, а затем снижается. Возможной причиной снижения прочности является развитие трещин внутри гранул.

Анализ данных (см. рис. 3), полученных при изучении влияния продолжительности и температуры процесса сушки на статическую прочность гранул, показал, что кривые статической прочности носят экстремальный характер, проходя через максимум при продолжительности процесса 20 мин. С увеличением температуры и продолжительности прочность гранул достигает максимума при температуре сушки 150 °С в течение 20 мин и составляет 12,3 Н/гранула. При дальнейшем повышении, как температуры, так и продолжительности, происходит разрушение кристаллических мостиков, что приводит к снижению прочности гранул до 8,93 Н/гранула.

Таким образом, из приведенных результатов исследований следует, что процесс сушки целесообразно проводить в интервале температур 150–200 °С и продолжительности не менее 20 мин, обеспечивающей низкую остаточную влажность. В этих условиях достигается максимальная прочность гранул.

С использованием фотомикроскопического метода анализа изучена форма и макроструктура гранул, включая разрезы гранул, полученных со связующим различного типа и высушенных при различных температурах (от 90 до 400 °С)

Образование трехмерных дефектов типа полостей, трещин, пор различной конфигурации может происходить различным путем. Во-первых, они возникают в результате срастания отдельных зерен при массовой кристаллизации; вследствие разрастания периферийных участков остаются полости, недоступные для попадания туда новых порций раствора. Во-вторых, при их перепадах температур вследствие теплового сжатия вещества происходит растрескивание и усадка материала. В-третьих, возможно образование трещин деформационного происхождения под воздействием внешних напряжений или упругих сил, возникающих при формировании жесткой полидисперсной структуры [7].

Результаты исследования приведены в табл. 3.

Установлено, что при увеличении температуры процесса сушки гранул (от 90 до 400 °С) число макродефектов (каверн и трещин) и их размеры в кристаллической структуре гранулы возрастают. Наибольшее количество макродефектов образуется при сушке в интервале температур 200–400 °С.

Таблица 3

Микрофотографии гранул хлорида калия и их разрезы

Температура сушки, °С	Микрофотографии поверхности гранул и их разрезов, полученные при гранулировании с различными связующими и высушенные при различной температуре			
	Поверхность гранулы		Разрез гранулы	
Связующее – силикат калия				
90–150				
200–400				
Связующее – хлорид калия				
90				
150				
200				
400				

Выявлено выделение легкоплавкой фазы при использовании в качестве связующего 10%-ного раствора хлорида калия. Выделение легкоплавкой фазы происходит по внутренним капиллярам пористых гранул на поверхность с последующей кристаллизацией в виде полый трубки, что приводит к снижению прочности гранул.

По данным исследований, под действием внешних напряжений трещины возникают преимущественно на полосах скольжения. Они, как правило, имеют эллипсоидальную форму. Трещины располагаются в области пересечения полос скольжения друг с другом, с границами зерен, посторонними включениями, и все это указывает на определенную роль дислокационных перемещений в образовании трещин при деформации материалов.

При наложении на поликристаллическое тело внешнего напряжения дислокации перемещаются в объеме тела и задерживаются дислокационными скоплениями в приповерхностных слоях зерен. Когда при достижении некоторого критического напряжения поверхностные энергетические барьеры преодолеваются, возникают дислокационные лавины, т.е. одновременное перемещение большого числа дислокаций по одной или близким плоскостям скольжения. В результате этого возникают деформационные трещины [7].

Список литературы

1. Классен П.В, Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Классен П.В, Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
3. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В.Я. Скрипко, В.Л. Ломазов, И.М. Танченко. – Киев: Техника, 1976. – 192 с.
4. Чернобыльский И.И., Тонанайко Ю.М. Сушильные установки химической промышленности. – Киев: Техника, 1969. – 280 с.
5. Гранулирование циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / О.А. Федотова, В.З. Пойлов [и др.] // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2011. – № 3. – С. 29–34.
6. Исследование процесса гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / О.А. Чудинова, М.В. Сыромятникова [и др.] // Вестник Перм. гос. техн. ун-та. – 2009. – № 9. – С. 63–70.
7. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

References

1. Klassen P.V., Grishayev I.G., Shomin I.P. Granulirovaniye [Granulation]. Moscow: Khimiya. 1991, 240 p.
2. Klassen P.V., Grishayev I.G. Osnovy tekhniki granulirovaniye [Basic techniques granulation]. Moscow: Khimiya. 1982, 272 p.
3. Vilesov N.G., Skripko V.Ya, Lomazov V.L., Tanchenko I.M. Processy granulirovaniya v promyshlennosti [Granulation processes in industry]. Kiev: Tekhnika, 1976, 192 p.
4. Chernobyl'skii I.I., Tonanay'ko Ya.M. Sushil'nye uctanovki khimicheskoy promyshlennosti [Drying plants of the chemical industry]. Kiev: Tekhnika, 1969, 280 p.
5. Fedotova O.A., Poylov V.Z. [et al.]. Granulirovanie ciklonnoy pyli khlorida kaliya metodom okatyvaniya [Granulation cyclone dust of potassium chloride by pelletizing]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 3, pp. 29–34.
6. Chudinova O.A., Syromyatnikova M.V. [et al.]. Issledovanie processa granulirovaniya ciklonnoy pyli khlorida kaliya metodom okatyvaniya [The study of the granulation process cyclone dust of potassium chloride by pelletizing]. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2009, no. 9, pp. 63–70.
7. Kuvshynnikov I.M. Mineralnye udobreniya i soli: Svoystva i sposoby ih polucheniya [Mineral fertilizers and salts: Properties and methods for their improvement]. Moscow: Khimiya, 1987, 256 p.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Черепанова Мария Владимировна (Пермь, Россия) – инженер кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Хасанова Анастасия Рашидовна – студентка кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: zaia_hasia777@mail.ru)

About the authors

Cherepanova Maria Vladimirovna (Perm, Russian Federation) – Engineer, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Khasanova Anastasia Rashidovna (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: zaia_hasia777@mail.ru).