

К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ СУСПЕНЗИИ ПЫЛЕВИДНЫХ ФРАКЦИЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Производимый на химической фабрике СКРУ-1 ОАО «Уралкалий» мелкокристаллический хлорид калия содержит повышенное количество пылевидной фракции (размером менее 0,1 мм), что приводит к повышенной слеживаемости продукта при транспортировке и хранении, а также создает ряд технологических сложностей на стадиях фильтрации и сушки. Для уменьшения содержания пылевидной фракции в продукте предложен способ, включающий обработку твердого хлорида калия ненасыщенным раствором KCl при повышенной температуре с последующим охлаждением смеси и кристаллизацией KCl. Однако в литературе отсутствуют сведения о закономерностях протекания процессов, происходящих в суспензии при колебании температур. В связи с этим целью наших исследований являлось изучение процессов, происходящих при колебательной температурной обработке мелкокристаллического хлорида калия в растворе, насыщенном хлоридами калия и натрия. Лабораторные исследования проводили по следующей методике: суспензию галургического хлорида калия с размером частиц менее 0,125 мм в насыщенном растворе по NaCl и KCl при температуре 25 °С с соотношением жидкой и твердой фазы равном 10:1 подвергали температурной обработке путем нагрева на 20, 30, 40 и 50 °С с последующим охлаждением до начальной температуры при скорости нагрева и охлаждения 2 °С/мин. С использованием системы PVM Lasentec V819 установлено, что укрупнение кристаллов после колебательной температурной обработки происходит за счет агломерации и уменьшения общего количества кристаллов более чем в 3 раза.

Ключевые слова: хлорид калия, колебательная температурная обработка, гранулометрический состав, средний размер, количество частиц.

K.G. Kuz'minykh, V.Z. Poilov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

STUDY OF TEMPERATURE TREATMENT OF POTASSIUM CHLORIDE DUST-LIKE FRACTION SUSPENSION

The fine-crystal potassium chloride, which is produced at chemical factory SKRU-1 of OJSC "Uralkali" contains enhanced quantity of pulverulent dust fraction (the size less than 0,1 mm), it can cause caking of product during transportation and storage, and it can be a reason to many technological problems. For reduction of the maintenance of dust-like fraction in a product the way including processing of firm chloride of potassium by nonsaturated KCl solution at an increased temperature with the subsequent cooling of a mix and crystallization of KCl is offered. However, in literature there are no data on regularities of course of the processes happening in suspension at fluctuation of temperatures. In this regard the purpose of our research was studying of the processes happening at oscillatory temperature processing of fine-crystalline potassium chloride in solution, sated on potassium and sodium chlorides. Laboratory research was conducted as follows: suspension of galurgichesky potassium chloride with particles size of less than 0,125 mm in saturated solution of NaCl and KCl at a temperature of 25 °C with a ratio of liquid and solid phase equal to 10:1 was subjected to thermal processing by heating on 20, 30, 40 and 50 °C with the subsequent cooling to reference temperature at a speed of heating and cooling of 2 °C/minute. With use of PVM Lasentec V819 system it is found that integration of crystals after oscillatory temperature processing happens at the expense of agglomeration and reduction of total of crystals by more than 3 times.

Keywords: *potassium chloride, oscillatory temperature treatment, particle size distribution, average size, amount of particles.*

Хлорид калия, производимый галургическим способом, удовлетворяет потребности широкого круга потребителей. Так, галургический хлорид калия используется как минеральное удобрение, сырье для производства химических веществ, заменителей кожи, синтетического каучука, хлебопекарных и кормовых дрожжей, лечебно-профилактической соли¹ [1]. Одним из крупных российских производителей галургическо-

¹ ГОСТ 4568–95. Калий хлористый. Технические условия. Введ. 1997-07-01. М.: Изд-во стандартов, 1996. 16 с.

го хлорида калия является ОАО «Уралкалий». Хлорид калия марки «Мелкий» производится на СКРУ-1 на 14-ступенчатой вакуум-кристаллизационной установке (ВКУ). Данный вид продукции пользуется высоким спросом не только в России, но и в других странах. Одним из главных недостатков хлорида калия марки «Мелкий» является то, что в нем содержится повышенное количество мелкокристаллической фракции (размером менее 0,1 мм). Как известно [1], высокое количество мелкокристаллической фракции приводит к повышенной слеживаемости продукта при транспортировке и хранении, а также создает ряд технологических сложностей (дополнительные затраты при фильтрации и повышенная остаточная влажность продукта).

Для снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия в литературных источниках описаны несколько способов. Ю.С. Сафрыгин, Г.Г. Федоров и др. предлагают для получения хлорида калия с пониженным содержанием пылевидных фракций проводить растворение мелкокристаллической и пылевой фракций с возвратом раствора в процесс². Мелкокристаллический хлорид калия, полученный на стадиях сушки и обеспыливания, подают в виде суспензии с соотношением жидкой и твердой фаз 1:1–5:1 при температуре 70–95 °С в первый корпус ВКУ. Данный способ позволяет получать обеспыленный продукт, но при этом происходит снижение производительности по готовому продукту.

Другой способ [3] включает классификацию твердой фазы суспензии после ВКУ на крупнокристаллическую и мелкокристаллическую фракции, сушку и обеспыливание крупнокристаллической фракции³. Отфильтрованную влажную мелкокристаллическую фракцию хлорида калия подвергают хранению (при температуре окружающей среды), сушке и обеспыливанию с добавлением выделенной пылевидной фракции к влажной твердой фазе, поступающей на хранение. Влажную мелкокристаллическую фракцию хлорида калия после хранения сушат совместно с крупнокристаллической фракцией основного потока либо раздельно. Данный способ не позволяет варьировать гранулометрический состав получаемого хлорида калия.

² Пат. 2143999 РФ, МПК C01D3/08. Способ получения хлорида калия / Ю.С. Сафрыгин, Г.Г. Федоров [и др.]; патентообладатель ОАО «Уралкалий». Опубл. 10.01.2000.

³ Пат. 2215717 РФ, МПК C05D1/04, C01D3/08. Способ получения обеспыленного калийного удобрения / Ю.С. Сафрыгин, А.В. Паскина [и др.]; патентообладатель ОАО ВНИИ галургии. Опубл. 10.11.2003.

Известен также способ обработки смеси, содержащей хлорид калия [5], включающий обработку твердого хлорида калия ненасыщенным раствором KCl при повышенной температуре⁴. При этом самые мелкие частицы полностью растворяются, а крупные частицы укрупняются после охлаждения суспензии. При пониженной температуре происходит кристаллизация хлористого калия на очищенных частицах, и таким образом получается продукт высокой чистоты с узким гранулометрическим составом. Этот способ позволяет не только получать обеспыленный хлорид калия, но и варьировать гранулометрический состав получаемого продукта. Авторы предлагают поддерживать температуру в растворяющем аппарате на уровне 50–70 °С. Данный способ предполагает возможность варьирования размеров получаемого хлорида калия, однако авторы не описывают те процессы, которые происходят в суспензии при колебании температур. Поэтому научный интерес представляют исследования, направленные на детальное изучение процессов, происходящих при колебательной температурной обработке смеси, состоящей из мелкокристаллического хлорида калия и насыщенного раствора по хлоридам калия и натрия.

В качестве исходных веществ при проведении экспериментов использовали галургический хлорид калия, отобранный на СКРУ-1 ОАО «Уралкалий» с размером кристаллов менее 0,125 мм, и насыщенный раствор по солям NaCl и KCl при температуре 25 °С. В реактор с рубашкой помещали насыщенный раствор и кристаллический хлорид калия. Массовое соотношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) при проведении исследований составляло 10:1. При помощи программируемого термостата за счет циркуляции воды в рубашке реактора суспензия при постоянном механическом перемешивании подвергалась колебательной температурной обработке (нагрев до заданной температуры, выдержка при максимальной температуре в течение 5 мин, охлаждение до начальной температуры). Суспензия подвергалась колебательной температурной обработке по режимам 25–45–25, 25–55–25, 25–65–25 и 25–75–25 °С. Скорость нагрева и охлаждения суспензии составляла 2 °С/мин.

При проведении экспериментов для анализа распределения частиц по размерам и числа частиц использовали систему PVM Lasentec V819 фирмы Mettler Toledo, которая представляет собой лазерный дат-

⁴ Пат. 2075441 РФ, МПК C01D3/08. Способ обработки смеси, содержащей хлорид калия, и устройство для его осуществления / Иван Бакарджиев [DE], Ханс Вернер Беер [DE], Инго Шталь [DE]; патентообладатель Кали Унд Зальц Бетайлигунгс АГ (DE). Опубл. 20.03.1997.

чик, погружаемый непосредственно в анализируемую суспензию, блок преобразования получаемой информации и компьютер для обработки информации. Система производит фотографирование кристаллов в суспензии, находящихся в фокальной плоскости, после чего на компьютере при помощи специального программного обеспечения производится обработка полученных снимков. В ходе экспериментов проводили фотографирование кристаллов в суспензии через каждые 10 °С, скорость съемки составляла 10 кадров в секунду, количество кадров для каждого значения температуры – 500. Твердую фазу отделяли от жидкой методом фильтрации под вакуумом, осадок промывали ацетоном, сушили на воздухе и подвергали ситовому анализу.

В табл. 1 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия после колебательной температурной обработки, полученные ситовым анализом.

Таблица 1

Гранулометрический состав хлорида калия после колебательной температурной обработки, полученный ситовым анализом

Режим температурной обработки	Содержание фракции, % с размером, мм				Средний размер, мм
	менее 0,125	0,125–0,315	0,315–0,63	0,63–1,0	
Исходный KCl	100	0	0	0	0,0625
25-45-25	46,12	53,54	0,34	0,00	0,1482
25-55-25	30,28	68,34	1,30	0,09	0,1761
25-65-25	6,77	88,59	4,56	0,09	0,2213
25-75-25	3,55	69,15	27,17	0,13	0,2838

На рис. 1 представлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам хлорида калия после колебательной температурной обработки, полученные ситовым анализом.

Результаты ситового анализа свидетельствуют о том, что наибольшее укрупнение хлорида калия происходит при колебательной температурной обработке по режиму 25–75–25. Поэтому именно данный режим был выбран для более детального исследования при помощи системы PVM Lasentec V819. На рис. 2 представлены примеры изображений кристаллов KCl после проведения колебательной температурной обработки по данному режиму.

При обработке изображений, полученных с использованием системы PVM Lasentec V819, определяли следующие показатели: количественное содержание кристаллов различных фракций, средний числовой

размер кристаллов, медианное значение, количество регистрируемых кристаллов в фокальной плоскости. Количественное содержание фракций определяли в диапазоне 0–500 мкм с шагом 50 мкм. В табл. 2 представлено количественное содержание фракций при колебательной температурной обработке по режиму 25–75–25 через каждые 10 °С.

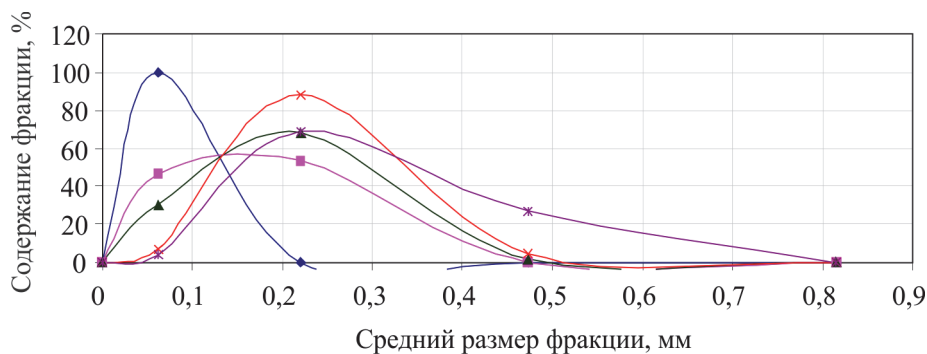


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам хлорида калия после колебательной температурной обработки, полученные ситовым анализом: \blacklozenge — исходный KCl; \blacksquare — 25–45–25; \blacktriangle — 25–55–25; \times — 25–65–25; \ast — 25–75–25

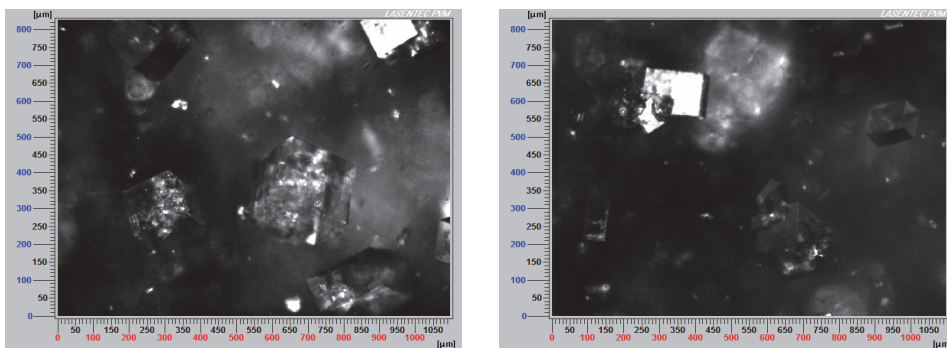


Рис. 2. Изображения кристаллов хлорида калия после колебательной температурной обработки по режиму 25–75–25 °С, полученные с использованием системы PVM Lasentec V819

На рис. 3 представлены дифференциальные кривые распределения кристаллов при температурной обработке по режиму 25–75–25 °С в начальный момент, при достижении максимальной температуры, после охлаждения суспензии до начальной температуры, полученные с использованием системы PVM Lasentec V819.

Таблица 2

Гранулометрический состав частиц хлорида калия при колебательной температурной обработке по режиму 25–75–25 °С, полученный с использованием системы PVM Lasentec V819

T, °С	Количество частиц (%) в приведенных фракциях с размерами, мкм									
	0–50	50–100	100–150	150–200	200–250	250–300	300–350	350–400	400–450	450–500
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25(1)*	33,20	36,67	18,30	6,15	2,89	1,01	0,29	0,25	0,01	0,04
35(1)	38,83	37,94	14,55	5,00	1,61	0,79	0,20	0,01	0,22	0,00
45(1)	43,64	37,75	12,79	3,07	1,32	0,49	0,19	0,08	0,06	0,00
55(1)	47,88	35,85	11,31	2,82	0,92	0,40	0,21	0,05	0,04	0,00
65(1)	49,73	35,30	10,20	2,65	1,37	0,34	0,03	0,02	0,00	0,00
75(1)	53,08	32,85	9,01	2,64	0,98	0,77	0,13	0,22	0,01	0,00
65(2)	50,93	30,98	10,00	3,58	1,47	0,72	0,60	0,42	0,18	0,43
55(2)	49,54	31,32	10,29	2,58	1,77	1,23	1,05	0,14	0,36	0,14
45(2)	47,23	27,74	10,81	3,46	2,94	1,47	0,95	1,32	1,03	0,63
35(2)	46,30	29,64	10,62	3,86	2,95	1,35	0,45	1,16	1,30	0,00
25(2)	44,33	27,10	11,57	4,48	3,12	2,32	1,17	1,29	0,60	0,45

Примечание. В столбце «температура» (T, °С) число 1 в скобках соответствует стадии нагрева суспензии, число 2 – стадии охлаждения суспензии.

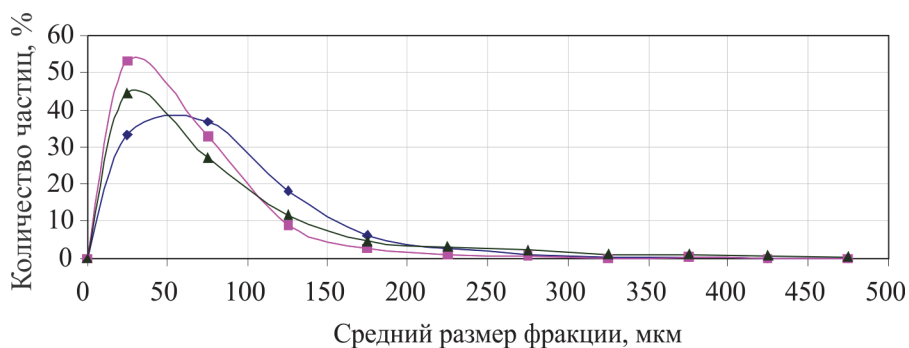


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения кристаллов хлорида калия по размерам при колебательной температурной обработке по режиму 25–75–25 °С, полученные с использованием системы PVM Lasentec V819:

◆ – 25(1); ■ – 75(1); ▲ – 25(2)

В табл. 3 представлены значения среднего размера кристаллов, медианы и количества регистрируемых в фокальной плоскости частиц хлорида калия при температурной обработке по режиму 25–75–25 °С.

Результаты измерения гранулометрического состава кристаллов хлорида калия свидетельствуют о том, что при нагревании суспензии до

температуры 75 °С за счет растворения происходит уменьшение количества частиц примерно в 2 раза, средний размер кристаллов уменьшается, также уменьшается и медиана. При температуре 75 °С количественное содержание кристаллов размером менее 50 мкм превышает 50 %.

После охлаждения суспензии до начальной температуры (25 °С) количественное содержание кристаллов в суспензии размером менее 50 мкм уменьшается примерно на 10 % по сравнению с температурой 75 °С. Количественное содержание кристаллов размером менее 50 мкм после колебательной температурной обработки на 11 % больше, чем в исходном, что также подтверждается уменьшением значения медианы. Если рассматривать содержание кристаллов размером от 0 до 100 мкм, то содержание после колебательной температурной обработки остается примерно таким же, как и в исходной суспензии.

Таблица 3

Значения среднего размера кристаллов, медианы и количества частиц хлорида калия при колебательной температурной обработке по режиму 25–75–25, полученных с использованием системы PVM Lasentec V819

$T, ^\circ\text{C}$	Средний размер кристаллов, мкм	Медиана, мкм	Количество регистрируемых частиц в фокальной плоскости, шт./измерение
25(1)	83	69	1078
35(1)	74	61	1044
45(1)	68	56	879
55(1)	63	52	866
65(1)	61	50	719
75(1)	60	48	554
65(2)	68	49	453
55(2)	73	50	454
45(2)	90	53	436
35(2)	87	54	361
25(2)	97	57	329

Результаты измерения среднего размера свидетельствуют о том, что после колебательной температурной обработки происходит укрупнение кристаллов. Наиболее сильно из измеренных величин изменяется количество регистрируемых частиц в фокальной плоскости, которое пропорционально общему количеству кристаллов в суспензии. Анализируя значения величины количества регистрируемых кристаллов, можно заметить, что после колебательной температурной обработки оно снижается более чем в 3 раза. В исходной смеси количество регистрируемых кри-

сталлов составляет 1078, количество регистрируемых кристаллов размером менее 50 мкм – 358, кристаллов размером от 0 до 100 мкм – 753, остальное составляют кристаллы размером более 100 мкм. После колебательной температурной обработки общее количество регистрируемых кристаллов составляет 329, кристаллов размером менее 50 мкм – 146, кристаллов размером от 0 до 100 мкм – 235, остальное составляют кристаллы размером более 100 мкм. Иными словами, несмотря на то, что содержание кристаллов размером менее 100 мкм после обработки остается примерно на том же уровне, что и в исходном, их общее количество уменьшается более чем в 3 раза. При охлаждении суспензии до начальной температуры количество кристаллов продолжает уменьшаться. На данной стадии происходит кристаллизация хлорида калия. Можно предположить, что происходит агломерация частиц, что способствует увеличению среднего размера частиц.

Как известно из литературных источников [2–6] при кристаллизации хлорида калия из раствора возможно протекание ряда процессов, таких как образование зародышей, рост зародышей, агломерация кристаллов по различным механизмам. Для более детального исследования формы хлорида калия после колебательной температурной обработки был проведен анализ кристаллов на оптическом микроскопе.

На рис. 4 представлены фотографии кристаллов хлорида калия после колебательной температурной обработки по режиму 25–75–25 (фотографии сделаны на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Imager-M2m).

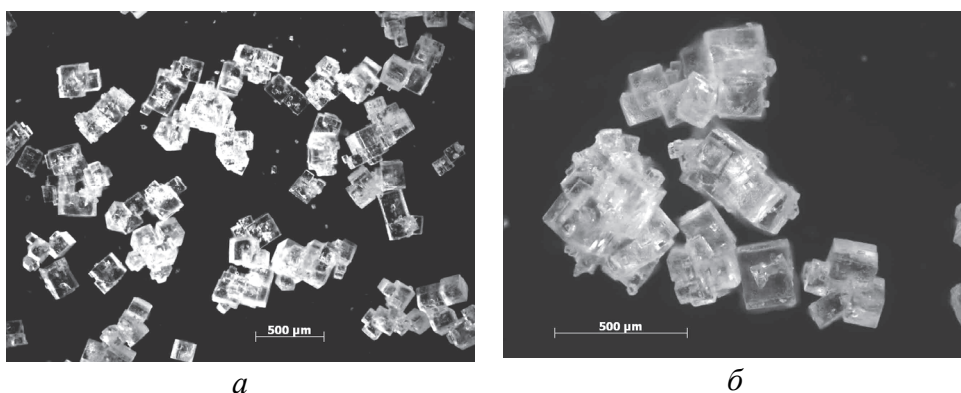


Рис. 4. Фотографии с оптического микроскопа кристаллов хлорида калия после колебательной температурной обработки по режиму 25–75–25 °С: *а* – при увеличении $\times 50$; *б* – при увеличении $\times 100$

Фотографии кристаллов хлорида калия, полученные при помощи оптического микроскопа, свидетельствуют о том, что после колебательной температурной обработке по режиму 25–75–25 °С они представляет собой смесь, состоящую:

- из кристаллов малых размеров (менее 100 мкм);
- кристаллов, имеющих форму, близкую к правильной кубической;
- агломератов различных размеров, состоящих из частиц с формой, близкой к кубической.

Наличие отдельных кристаллов в смеси свидетельствует о том, что при охлаждении суспензии происходит образование зародышей кристаллов с небольшим их ростом. Наличие кристаллов имеющих форму близкой к правильной кубической свидетельствует о том, что наряду с образованием зародышей в суспензии, происходит рост кристаллов. При этом рост происходит как вновь образовавшихся зародышей, так и частиц остающихся в суспензии после ее нагревания. Наличие агломератов свидетельствует о протекании процесса агломерации кристаллов в суспензии.

На фотографиях заметно, что количество агломератов превышает количество как мелких кристаллов, так и одиночных кристаллов средних размеров с формой близкой к правильной кубической. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что при охлаждении суспензии до начальной температуры большая часть кристаллизующегося хлорида калия расходуется на образование агломератов, происходит сращивание между собой кристаллов, находящихся в суспензии.

В заключение сделаем следующие выводы:

1. Исследована температурная обработка суспензии хлорида калия с начальным размером менее 0,125 мм в насыщенном растворе NaCl и KCl. Установлено, что при колебательном температурном режиме происходит укрупнение кристаллов. При соотношении фаз Ж:Т равном 10:1 наибольшее укрупнение кристаллов наблюдается при режиме 25–75–25 °С.

2. Исследована динамика изменения распределения частиц по размерам и количества частиц с использованием системы PVM Lasentec V819. Выявлено, что укрупнение кристаллов после температурной обработки по режиму 25–75–25 °С происходит за счет уменьшения общего количества кристаллов.

3. Установлено, что при охлаждении суспензии в системе происходят параллельные процессы образования новых центров кристаллизации, рост кристаллов и их агломерация. Большая часть кристалли-

зующегося хлорида калия расходуется на образование агломератов, о чем свидетельствует уменьшение общего количества частиц на всем протяжении стадии охлаждения суспензии.

Список литературы

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – 4-е изд., испр. – Ч. 1. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
2. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1963. – 304 с.
3. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит., 1984. – 232 с.
8. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии: учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
9. Лебеденко Ю.П. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Л.: Химия, 1973. – 48 с.
10. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации. – Рига: Зинатне, 1980. – 180 с.

References

1. Pozin M.E. Tekhnologiiia mineral'nykh soleĭ (udobreniĭ, pestitsidov, promyshlennykh soleĭ, okislov i kislot) [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad: Khimiia, 1974, part 1, 792 p.
2. Matusevich L.N. Kristallizatsiia iz rastvorov v khimicheskoi promyshlennosti [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Moscow: Khimiia, 1963, 304 p.
3. Skripov V.P., Koverda V.P. Spontannaia kristallizatsiia pereokhlazhdennykh zhidkosteĭ [Spontaneous crystallization of the overcooled liquids]. Moscow: Nauka. Glavnaiia redaktsiia fiziko-matematicheskoi literatury, 1984, 232 p.
4. Pozin M.E., Ziniuk R.IU. Fiziko-khimicheskie osnovy neorganicheskoi tekhnologii [Physical and chemical bases of inorganic technology]. Leningrad: Khimiia, 1985, 384 p.
5. Lebedenko Yu.P. Kristallizatsiia iz rastvorov v khimicheskoi promyshlennosti [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Leningrad: Khimiia, 1973, 48 p.
6. Avdonin N.A. Matematicheskoe opisaniie protsessov kristallizatsii [Mathematical description of processes of crystallization]. Riga: Zinatne, 1980, 180 p.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Кузьминых Константин Геннадьевич (Пермь, Россия) – младший научный сотрудник кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: sskos@yandex.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

About the authors

Kuzminykh Konstantin Gennad'evich (Perm, Russian Federation) – Junior Researcher, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: sskos@yandex.ru).

Poilov Vladimir Zotovich (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).