

**М.В. Черепанова, В.З. Пойлов,
А.В. Новоселов, В.А. Рупчева**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

АГЛОМЕРАЦИЯ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Изучено влияние вида и расхода связующего, продолжительности предварительного прокаливания, размера формовочных ячеек на характеристики агломерата, получаемого методом формования. Установлены оптимальные параметры процесса агломерации циклонной пыли.

В производстве хлорида калия флотационным способом одной из важных проблем является переработка циркулирующей в процессе циклонной пыли – мелкодисперсной соли с высоким содержанием аминов. Циклонная пыль плохо поддается прессованию, при добавлении к флотоконцентрату ухудшает качество получаемого прессата. В связи с этим актуальной проблемой является разработка технологии агломерации циклонной пыли, позволяющей повысить производительность валковых пресс-грануляторов и снизить количество ретурных потоков циклонной пыли.

Анализ существующей научно-технической и патентной литературы [1–9] показал, что для агломерации порошковых веществ применяются разнообразные методы и приемы, среди которых можно выделить наиболее характерные:

- ◆ плавление порошка с легкоплавкими добавками;
- ◆ агломерация в режиме свободного падения частиц в аппаратах кипящего слоя;
- ◆ окатывание смеси в грануляторах;
- ◆ применение вибрации и микроволнового поля в процессах на стадиях агломерации.

Наибольший интерес представляет метод агломерации в кипящем слое. По данной технологии проводят операции подготовки сырья, смешения циклонной пыли со связующим, формование и сушку в кипящем слое. При этом протекают термические превращения, образование цен-

тров кристаллизации, рост кристаллов внутри и на поверхности агломератов, способствующих упрочнению их структуры. Оптимальные параметры процесса формования не установлены. В связи с этим целью работы являлось исследование оптимальных режимов процесса агломерации циклонной пыли хлорида калия методом формования. Для достижения поставленной цели необходимо было определить параметры процесса агломерации в зависимости от вида и расхода связующего, условий предварительной подготовки сырья и размера формовочных ячеек.

Объектом исследования служила циклонная пыль хлорида калия предприятия ОАО «Сильвинит» г. Соликамск (СКРУ-3), образующаяся на стадии сушки флотоконцентрата в сушильно-грануляционном отделении. В состав циклонной пыли входят (мас. %): KCl – 90,85, NaCl – 5,62, нерастворимый остаток – 2,08, CaSO₄ – 0,81, H₂O – 0,28, MgCl₂·6H₂O – 0,23, амины – 0,13. Гранулометрический состав пыли KCl следующий:

| | | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|-------------|--------|
| Размер фракции, мм | +0,63–0,315 | +0,140–0,315 | +0,08–0,140 | –0,08 |
| Содержание фракции, % | 0,007 | 3,108 | 29,672 | 67,213 |
| Средний размер частиц, мм | 0,067 | | | |

Видно, что основная масса циклонной пыли (67,213 %) представлена фракцией размером –0,080 мм, а средний размер частиц исходной циклонной пыли не превышает 0,067 мм. Основными компонентами циклонной пыли (ЦП) являются хлориды калия и натрия, содержание которых составляет 90,85 и 5,62 %, соответственно.

Размер и морфологию исходных частиц хлорида калия анализировали на оптическом микроскопе Axio Imager немецкой фирмы Carl Zeiss и электронном сканирующем микроскопе S-3400N японской фирмы «Хитачи» (рис. 1).

Из приведенных данных видно, что частицы пыли СКРУ-3 представляют собой в основном агломераты неправильной формы (рис. 1, а). На поверхности агломератов видны встроенные плоские частицы кубической формы (рис. 1, б). Присутствуют окатыши аморфной формы, имеющие встроенные на поверхности кубические частицы (рис. 1, в). При больших увеличениях (рис. 1, г) на поверхности пылевидных частиц видно наличие большого количества пор. Пористость пылевидных частиц повышает внешнюю и внутреннюю поверхность циклонной пыли, способствует адсорбции аминов, влияющих отрицательно на процесс агломерации, может оказывать влияние на поглощение связующего и воды, что необходимо учитывать при определении оптимального расхода связующего.

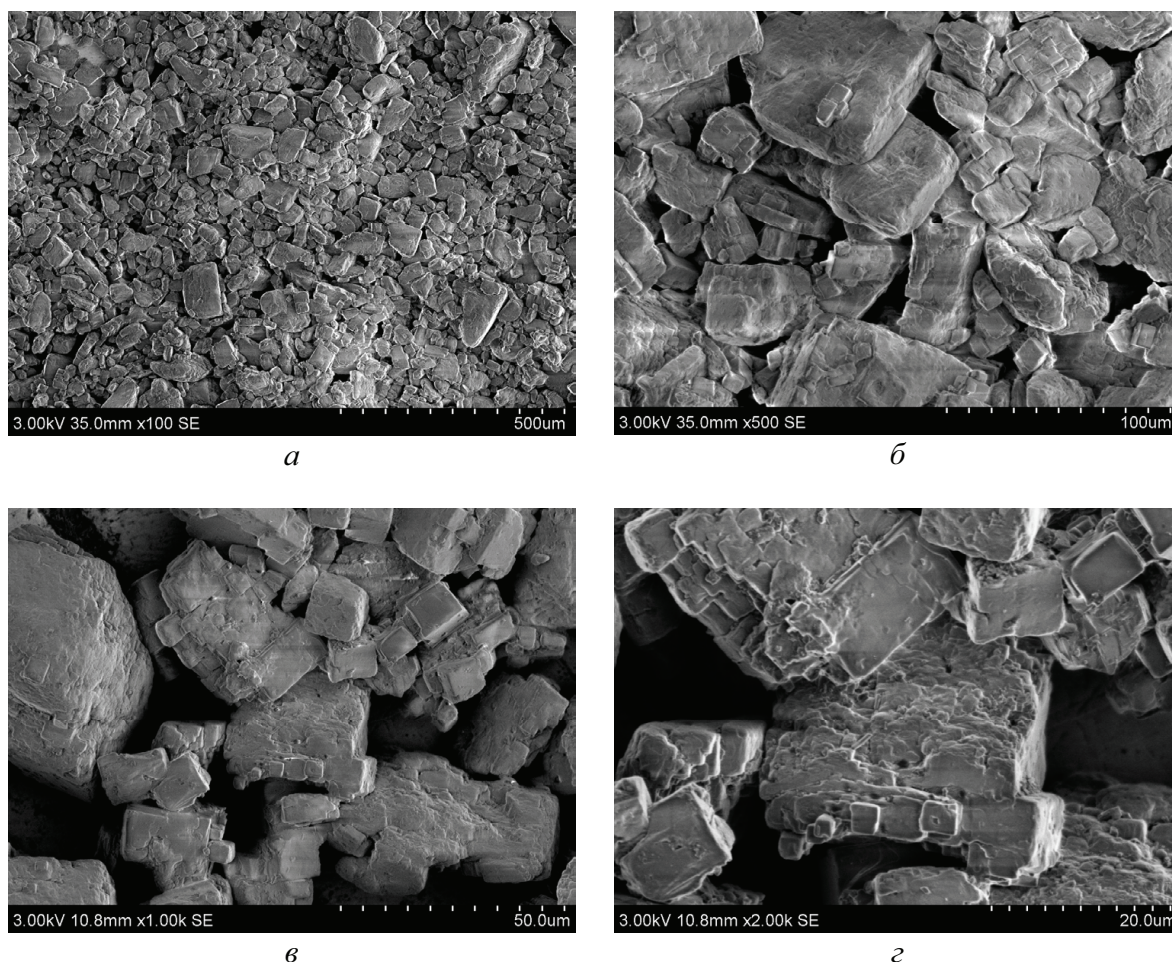


Рис. 1. Микрофотография частиц циклонной пыли хлорида калия СКРУ-3 при увеличении 100X (а), 500X (б), 1000X (в), 2000X (г)

Методика эксперимента по исследованию процесса агломерации циклонной пыли КС1 заключалась в следующем: исходную ЦП прокаливали при температуре 120–130 °С в течение 30 мин. Затем поверхность пыли смачивали путем разбрызгивания на частицы пыли расчетного количества связующего с последующим перемешиванием, формовали агломераты путем продавливания смеси через формовочные ячейки с размером 1,0 мм, сушили при температуре 120 °С в течение 30 мин. Характеристики агломерата оценивали по гранулометрическому составу, среднему размеру частиц агломерата и содержанию пылевидной фракции класса –0,080 мм.

Важным параметром проведения процесса являлся вид связующего. В качестве связующих использовали 10%-ный водный раствор соединения кремния (СК), насыщенный водный раствор хлорида калия и их различные соотношения. Содержание связующего в исходной смеси составило 6,0 %. Композиция № 1 содержала 2/3 части насыщенного

раствора КС1 и 1/3 часть 10%-ного водного раствора соединения кремния. Композиция № 2 содержала 1/3 часть насыщенного раствора КС1 и 2/3 части 10%-ного водного раствора соединения кремния. Результаты исследований по влиянию вида связующего приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав агломерата ЦП хлорида калия, полученного с различными видами связующего

| Размер фракции частиц, мм | Средний размер фракции частиц, мм | Содержание фракции, % | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|----------------|----------------|
| | | Исходная ЦП | Вид связующего | | | |
| | | | Насыщенный раствор КС1 | 10%-й раствор СК | Композиция № 1 | Композиция № 2 |
| 1,25 | 1,5 | – | 0,937 | 11,87 | 6,562 | 7,556 |
| 1,25–0,9 | 1,075 | – | 13,743 | 34,471 | 21,981 | 35,852 |
| 0,9–0,63 | 0,765 | – | 18,22 | 17,706 | 22,288 | 23,056 |
| 0,63–0,315 | 0,4725 | 0,007 | 18,817 | 12,621 | 16,155 | 12,87 |
| 0,315–0,14 | 0,2275 | 3,108 | 26,221 | 10,649 | 15,886 | 11,189 |
| 0,14–0,08 | 0,11 | 29,672 | 14,225 | 7,782 | 10,29 | 5,538 |
| –0,08 | 0,04 | 67,213 | 7,836 | 4,902 | 6,838 | 3,94 |
| Средний размер частиц, мм | | 0,067 | 0,469 | 0,778 | 0,632 | 0,769 |

Из анализа данных табл. 1 следует, что при увеличении в составе связующего доли раствора СК количество мелкой фракции размером –0,080 мм уменьшается. Средний размер частиц продукта СКРУ-3 возрастает с увеличением в составе связующего доли раствора СК. При использовании в качестве связующего 10%-ного раствора СК средний размер частиц возрастает с 0,067 до 0,778 мм. Это объясняется тем, что соединение кремния на стадии сушки агломерата при повышенных температурах в присутствии воды подвергается гидролизу. Выделяющийся при гидролизе гель кремниевой кислоты в виде дигидрата кремнезема $\text{Si}(\text{OH})_4$ обладает вяжущими свойствами.

Содержание связующего оказывает значительное влияние на процесс агломерации. Оно влияет на влажность агломерата, гранулометрический состав, средний размер частиц и условия процесса сушки. Поэтому следующим этапом исследований стало определение оптимального содержания связующего. В качестве связующего использовали 10%-ный водный раствор СК. Формование проводили путем продавливания смеси через формовочные ячейки с размером 2,0 мм. Результаты исследований по влиянию содержания связующего представлены на рис. 2 и 3.

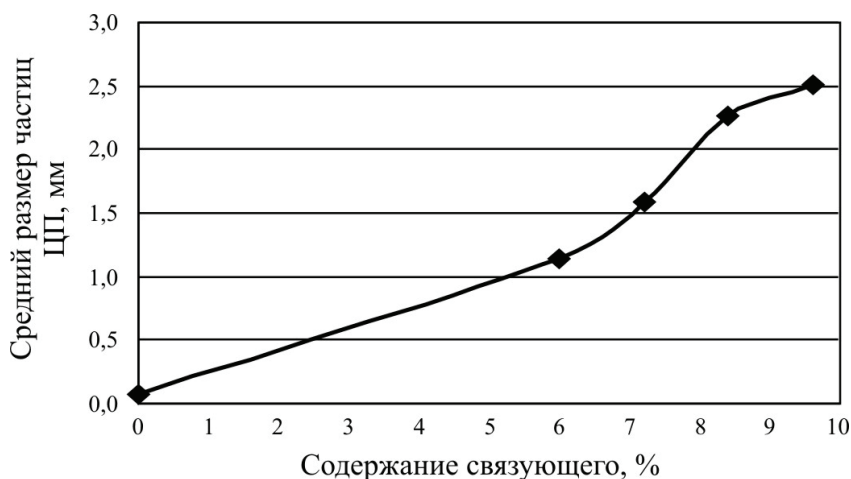


Рис. 2. Зависимость содержания связующего от среднего размера частиц агломерата ЦП

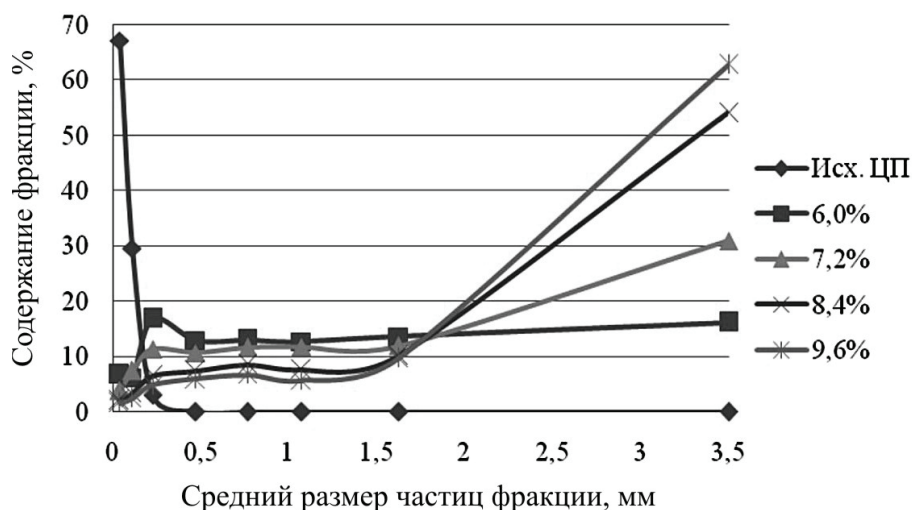


Рис. 3. Зависимость содержания связующего от гранулометрического состава агломерата ЦП

Важным параметром проведения процесса агломерации является продолжительность предварительного прокаливания циклонной пыли. Эксперименты по изучению влияния продолжительности предварительного прокаливания исходной циклонной пыли хлорида калия проводили в интервале от 15 до 90 мин. В качестве связующего использовали 10%-ный раствор СК. Результаты исследований по влиянию продолжительности предварительного прокаливания приведены на рис. 4 и 5.

Из анализа данных рис. 4 и 5 следует, что увеличение продолжительности предварительного прокаливания ЦП СКРУ-3 не оказывает существенного влияния на гранулометрический состав полученного агломерата.

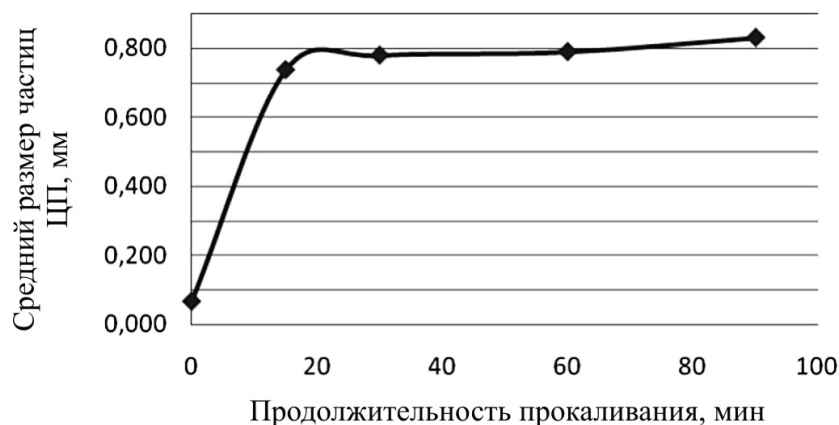


Рис. 4. Зависимость продолжительности предварительного прокаливании ЦП от среднего размера частиц агломерата ЦП

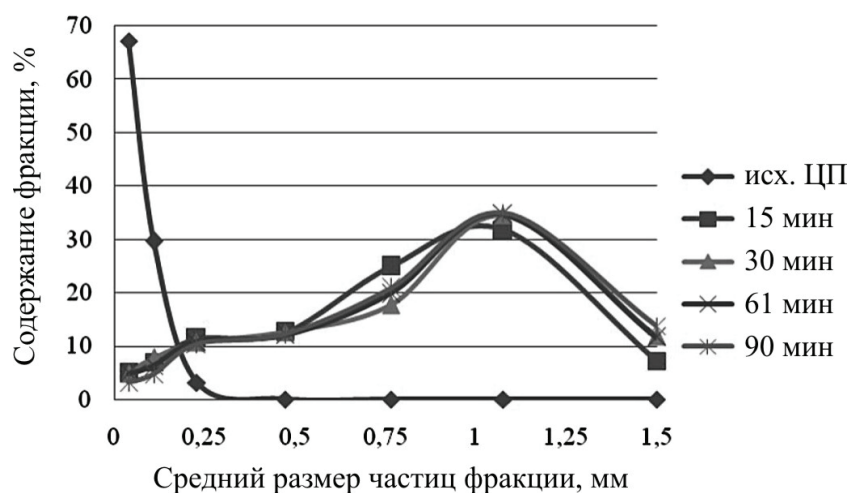


Рис. 5. Зависимость продолжительности предварительного прокаливании ЦП от гранулометрического состава агломерата ЦП

Размер формовочных ячеек значительно влияет на гранулометрический состав и средний размер частиц агломерата. Исследования проводили при ранее найденных оптимальных параметрах. В качестве связующего использовали 10%-ный раствор метасиликата натрия. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что с увеличением размера формовочных ячеек происходит укрупнение гранулометрического состава и увеличение среднего размера частиц. Однако размер ячеек необходимо подбирать в зависимости от того, каким образом будет происходить дальнейшая переработка (использование) агломерата. Возможны 2 варианта такой переработки: 1) подача агломерата в цикл гранулирования прессованием; 2) использование агломерата в качестве готового продукта. Для подачи агломерата в цикл гранулирования прессованием

Таблица 2

Влияние размера формовочных ячеек на гранулометрический состав и средний размер частиц агломерата

| Размер фракции частиц, мм | Средний размер фракции частиц, мм | Содержание фракции, % | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------|--------|--------|
| | | Исходная ЦП | Размер формовочных ячеек, мм | | |
| | | | 1,0 | 2,0 | 5,0 |
| 5,0 | 5,5 | – | – | – | 0,865 |
| 5,0–2,0 | 3,5 | – | – | 17,726 | 38,176 |
| 2,0–1,25 | 1,625 | – | 11,870 | 13,618 | 9,771 |
| 1,25–0,9 | 1,075 | – | 34,471 | 12,739 | 7,704 |
| 0,9–0,63 | 0,765 | – | 17,706 | 13,027 | 8,895 |
| 0,63–0,315 | 0,4725 | 0,007 | 12,621 | 13,003 | 9,507 |
| 0,315–0,14 | 0,2275 | 3,108 | 10,649 | 16,871 | 11,014 |
| 0,14–0,080 | 0,11 | 29,672 | 7,782 | 6,242 | 7,885 |
| –0,080 | 0,04 | 67,213 | 4,902 | 6,774 | 6,183 |
| Средний размер частиц, мм | | 0,067 | 0,778 | 1,188 | 1,775 |

целесообразно формовать смесь через ячейки размером 1,0 и 2,0 мм, а для использования агломерата в качестве готового продукта – через ячейки 2,0 мм, при смешении с хлоридом калия марки «мелкий» и через ячейки 5,0 мм – при использовании в качестве отдельного готового продукта.

Важной характеристикой продукта является динамическая прочность. Метод определения динамической прочности агломерата основан на определении доли неразрушенных агломератов после воздействия на них ударных нагрузок и сил трения. Методика эксперимента по исследованию динамической прочности агломерата КС1 заключалась в следующем: из агломерата отсеивали фракцию размером менее 1,0 мм, пробу, оставшуюся после отсева, взвешивали. Затем агломерат ЦП КС1 и стальные шары диаметром 5,0 мм в количестве 45 шт. помещали в цилиндр диаметром 9,8 см и высотой 4,9 см, перемешивали в течение 60 с и по окончании испытания с помощью постоянного магнита извлекали стальные шары и повторно отсеивали фракцию с частицами размером менее 1,0 мм. Динамическую прочность (X) в процентах определяли по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m – масса пробы после первого отсева, г; m_1 – масса пробы после повторного отсева, г.

Объектом исследования служил агломерат, полученный при использовании в качестве связующих 10%-ного водного раствора СК и насыщенного раствора хлорида калия. Содержание связующих в агломерируемой смеси составляло 9,6 %. По результатам эксперимента динамическая прочность составила при использовании насыщенного раствора 22,8 %, 10%-ного раствора СК – 82,3 %.

Видно, что динамическая прочность агломерата, полученного при использовании в качестве связующего 10%-ного раствора СК, больше прочности агломерата, полученного при использовании насыщенного раствора КС1, в 3,6 раза. Анализ агломератов на электронном микроскопе показал, что в присутствии СК на частицах ЦП образуются игольчатые кристаллы, формирующие более прочные кристаллические мостики. Это приводит к тому, что СК образует более прочные агломераты.

Представляла практический интерес оценка влияния продолжительности предварительного прокаливания циклонной пыли и содержания связующего на статическую прочность агломерата. В качестве связующего использовали 10%-ный раствор СК. При оценке содержания связующего продолжительность предварительного прокаливания циклонной пыли составила 30 мин. Результаты эксперимента представлены на рис. 6 и 7.

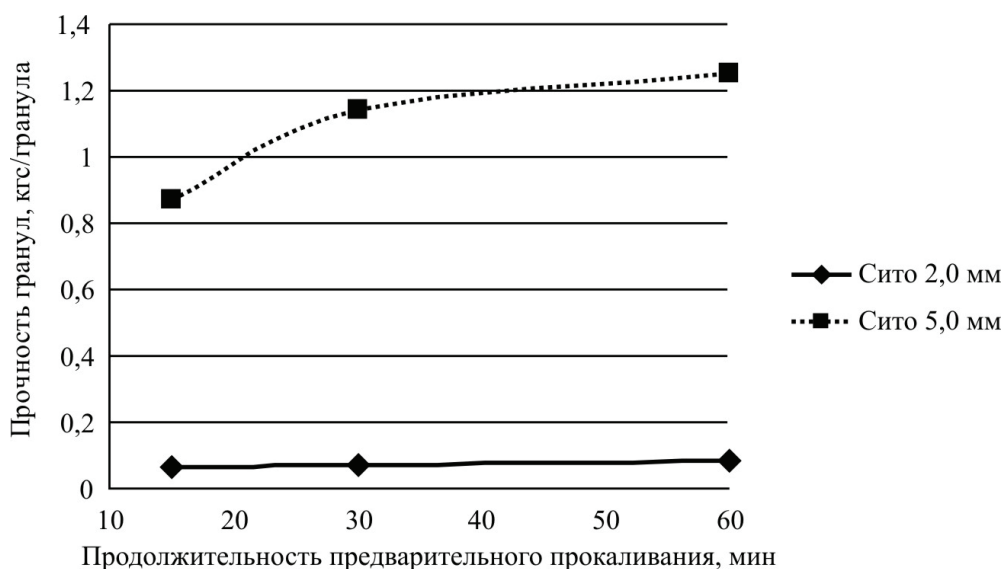


Рис. 6. Зависимость продолжительности предварительного прокаливания и размера формовочных ячеек от статической прочности агломерата ЦП

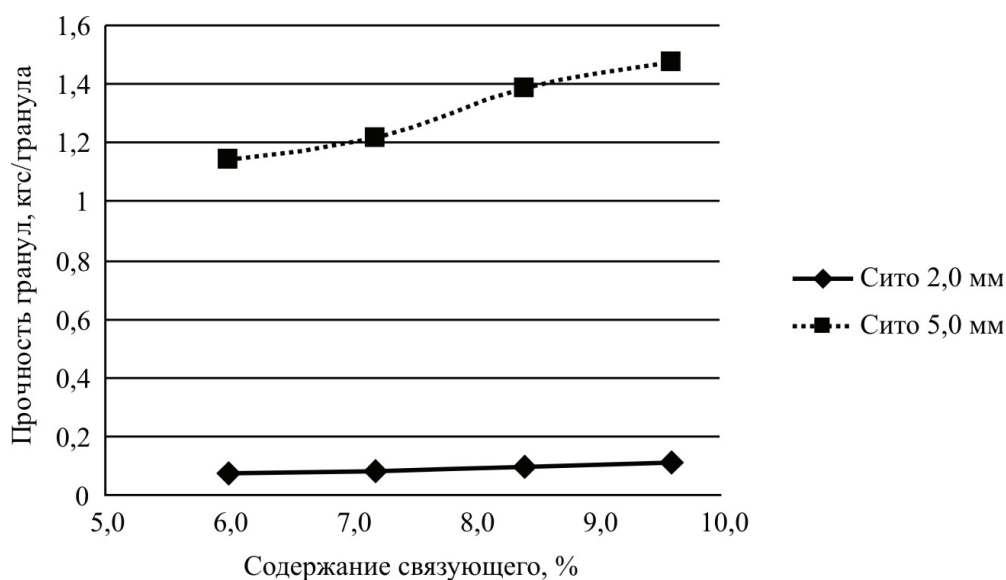


Рис. 7. Зависимость содержания связующего и размера формовочных ячеек от статической прочности агломерата ЦП

Видно, что с увеличением продолжительности предварительного прокаливания и расхода связующего прочность агломерата увеличивается. Прочность агломерата, сформованного через ячейки размером 5,0 мм выше, чем у агломерата, прошедшего формирование через ячейки 2,0 мм. Однако независимо от размера формовочных ячеек агломераты не могут служить товарным продуктом, так как имеет низкую прочность. Получаемый агломерат циклонной пыли хлорида калия с низкой прочностью рекомендуется использовать для последующего прессования.

В результате исследования влияния вида связующего и условий агломерации циклонной пыли хлорида калия на гранулометрический состав и средний размер частиц агломерата установлено следующее:

- 1) наиболее эффективным связующим является 10%-ный водный раствор соединения кремния с расходом 6,0 % к массе исходной смеси;
- 2) упрочнение агломерата в присутствии связующего СК объясняется образованием игольчатых кристаллов, формирующих более прочные кристаллические мостики;
- 3) процесс предварительного прокаливания циклонной пыли целесообразно проводить в интервале температур 120–130 °С в течение 15 мин;
- 4) для получения гранулята методом прессования процесс формирования смеси циклонной пыли со связующим целесообразно проводить, путем продавливания смеси через ячейки 2,0 мм;
- 5) для получения готового продукта процесс формирования смеси циклонной пыли со связующим целесообразно проводить путем продавливания смеси через ячейки 5,0 мм;

Список литературы

1. Пат. 2213078 РФ, МПК⁷ C05D1/02, C01D3/04. Способ получения агломерированного хлорида калия / Букша Ю.В., Перминов Л.М., Дерябин П.А., Фролов С.Б., Гержберг Ю.И.; заявитель и патентообладатель ОАО «Сильвинит». – № 2001124027/12; заявл. 29.08.2001; опубл. 27.09.2003, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с.

2. Пат. 2115636 РФ, МПК⁶ C05C9/00, C05D1/00. Способ получения гранулированных калийсодержащих удобрений / Поликша А.М., Папулов Л.М., Махнев В.Б.; заявитель и патентообладатель ОАО «Уралкалий». – № 97102383/25; заявл. 18.02.1997; опубл. 20.07.1998, Бюл. № 23 (II ч.). – 1 с.

3. Пат. 2004133699/06 РФ, МПК F26B7/00. Способ сушки-агломерации дисперсных материалов / Симачев А. В. – Заявл. 04.27.2006.

4. Пат. 4 726 908 США, C11D 11/00 (20060101). Процесс агломерации, включающий этап нагрева, для получения сыпучего гранулята / Kruse; Hans (Korschenbroich, DE), Carduck; Franz-Josef (Haan, DE), Jacobs; Jochen (Wuppertal, DE), Koester; Klaus (Langenfeld, DE), Puchta; Rolf (Haan, DE), Wilsberg; Heinz-Manfred (Cologne, DE). – Заявл. 23.02.1988.

5. Пат. 95120087 IT, МПК B01J2/16. Способ и устройство для обработки порошков или гранул / Андреа Нора Руджеро Барани. – Заявл. 11.20.1997.

6. Пат. 1835400 СССР, МПК⁶ C05D1/02, C05C1/02. Способ кондиционирования гранулированного хлористого калия / Сквирский Л.Я., Городецкий В.И., Энтентеев А.З., Шанин В.П.; заявитель и патентообладатель Всесоюз. научно-исслед. и проект. ин-т галургии. – № 1263689; заявл. 19.04.1991; опубл. 23.08.1993, Бюл. № 23 (II ч.). – 1 с.

7. Пат. CN1769248 Китай, МПК⁷ C05G5/00, C05G5/00. Granule potassium chloride production method / Chen C.W.; заявитель и патентообладатель SHANGHAI CHEMICAL ACADEMY. – № CN20041067909; заявл. 05.11.2004; опубл. 10.05.2006, Бюл. № 23 (II ч.). – 2 с.

8. Гержберг Ю.И., Дерябин П.А. Агломерация как способ улучшения физико-механических свойств хлорида калия // Актуальные вопросы добычи и переработки природных солей: сб. науч. тр. /ВНИИГ. – СПб.: ЛИК, 2001. – Т. 2. – С. 70–75.

9. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

Получено 7.06.2011