

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.3.12

УДК 661.832.321

М.В. Черепанова, Д.А. Муни, В.З. ПойловПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПЫЛЕВИДНОГО ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ**

При производстве галургического хлорида калия на стадии образуется мелкодисперсная циклонная пыль в количестве 10–20 % от основного продукта. Циклонная пыль галургического хлорида калия, захватывая в большом количестве маточный раствор на стадии кристаллизации, загрязняет готовый продукт и плохо фильтруется, что сопровождается повышением остаточной влажности и увеличением энергозатрат на стадии сушки готового продукта. Также наличие циклонной пыли в продукте увеличивает его гидрофобность и способствует его слеживаемости.

Проблема образования пылевидной фракции хлорида калия при сушке готового продукта и транспортировке является важным вопросом, от которого зависит сохранение товарных характеристик удобрения при доставке потребителю.

На основании проведенного анализа научно-технической и патентной литературы установлено, что этот вопрос можно решить путем предварительного смешивания пылевидной фракции с влажным галургическим хлоридом калия, с последующими процессами агломерации и сушки.

Значительную роль в процессе агломерации играет влажность галургического хлорида калия, на поверхности частиц которого планируется рекристаллизовать циклонную пыль. Повышение влажности возможно до определенных пределов, что связано с особенностями работы основного оборудования технологической схемы.

Большое внимание следует уделять среднему размеру частиц исходной пыли и галургического хлорида калия, температуре агломерируемой циклонной пыли галургического хлорида калия и режиму сушки получаемого продукта, которая должна обеспечить «мягкий» прогрев кристаллов и снизить вероятность их разрушения.

При решении данного вопроса возникает ряд других, главный из которых заключается в следующем: каким должен быть товарный вид готовой продукции. В частности, при каких условиях необходимо смешивать компоненты и в каком соотношении, что-

бы получить целевой продукт желаемого качества. Решением могут быть только многочисленные эксперименты при разных условиях с разным соотношением компонентов.

Ключевые слова: пылевидная фракция хлорида калия, гранулирование, агломерация, сушка, транспортировка, товарный вид.

M.V. Cherepanova, D.A. Munin, V.Z. Poilov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

RESEARCH RECRISTALISATION PROCESS HALURGY PULVERIZED POTASSIUM CHLORIDE

In the production of halurgic potassium chloride, fine pulverized cyclone dust is formed in the amount of 10-20% of the main product. The cyclonic dust of galluric potassium chloride, trapping the mother liquor in a large amount during the crystallization stage, contaminates the finished product and is poorly filtered, which is accompanied by an increase in residual moisture and an increase in energy consumption during the drying stage of the finished product. Also, the presence of cyclone dust in the product increases its hydrophobicity and contributes to its caking.

The problem of the formation of a pulverized fraction of potassium chloride during the drying of the finished product and transportation is an important issue on which the preservation of the commodity characteristics of fertilizer depends on the delivery to the consumer.

Based on the analysis of scientific, technical and patent literature, it is established that this problem can be solved by first mixing the pulverized fraction with moist halurgic potassium chloride, followed by agglomeration and drying.

It is established that the moisture content of halurgic potassium chloride plays a significant role in the agglomeration process on the surface of the particles of which it is planned to recrystallize cyclone dust. Its increase is possible up to certain limits, which is connected with the peculiarities of operation of the main equipment of the technological scheme.

Much attention should be paid to the average particle size of the original dust and the halurgic potassium chloride. The temperature of the agglomerated cyclone dust of halurgic potassium chloride and the drying regime of the resulting product, which should ensure "soft" heating of the crystals and reduce the probability of their destruction.

When solving this issue, a number of others arise, the main one of which is the following: what kind of a finished product should be a commodity type. In particular, under what conditions it is necessary to mix the components and in what proportion to obtain the desired prod-

uct of the desired quality. The solution can be only numerous experiments under different conditions with a different ratio of components.

Keywords: *dust-like fraction of potassium chloride, granulation, agglomeration, drying, transportation, presentation.*

В процессе производства хлорида калия галургическим способом образуется пыль, которая как продукт не удовлетворяет требованиям потребителей. Доля этой пыли обычно составляет от 10 до 20 % от сухого вещества. Пылевидные фракции хлорида калия, захватывая в большом количестве маточный раствор на стадии кристаллизации, загрязняют готовый продукт и плохо фильтруются, что сопровождается повышением остаточной влажности и увеличением энергозатрат на стадии сушки готового продукта [1–4]. Кроме того, пылевидный хлорид калия теряется при транспортировке и внесении в почву. Галургический хлористый калий относится к классу гидрофильных веществ, для которых слеживаемость вызывается следами гигроскопической воды, «засасываемой» вогнутыми поверхностями сростков кристаллов из внешней среды с образованием на поверхности кристаллов насыщенного по KCl раствора. При миграции раствора в дисперсионной среде в процессе хранения материала за счет колебания температуры окружающей среды происходит вторичная кристаллизация KCl и упрочнение дисперсного продукта. Этот процесс происходит многократно при хранении и транспортировке хлористого калия, что ведет к его слеживаемости и потере сыпучести. Поэтому целью данной работы является утилизация пыли путем ее рекристаллизации [5–8].

Объектом исследования был пылевидный галургический хлорид калия, который представляет собой мелкие кристаллы со средним размером менее 0,1 мм серовато-белого цвета с массовой долей K_2O не менее 60 %.

Хлорид калия – это химическое соединение, которое используется в различных отраслях: сельском хозяйстве, пищевой промышленности, а также медицине. Основные сферы применения данного вещества – фармакология и сельхозпромышленность, где хлорид калия используется в качестве добавок к различным пестицидам и удобрениям. В качестве лекарственного препарата хлорид калия назначается в случае нарушений сердечного ритма, при аритмиях, а также при недостатке калия в организме. В сельском хозяйстве хлорид калия является одним из самых распространенных калийных удобрений [9].

Для решения проблемы образования пылевидной фракции был исследован процесс рекристаллизации пылевидного хлорида калия. Но сначала необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить возможность гранулирования галургического хлорида калия без добавления связующих веществ.

2. Исследовать влияние условий проведения процесса и соотношения компонентов на гранулометрический состав полученного хлорида калия.

Анализ научной и патентной литературы показал, что для утилизации пыли хлорида калия путем ее рекристаллизации применяются разнообразные методы, среди которых можно выделить наиболее характерные:

- Гранулирование методом прессования.
- Гранулирование в присутствии раствора из пульпы.
- Гранулирование в присутствии раствора без пульпы со связующими веществами или без них.
- Гранулирование методом окатывания.
- Агломерация [10–12].

Продукт, получаемый при переработке циклонной пыли, должен иметь средний размер частиц до 1,5 мм, при этом нежелательно использовать связующие вещества, так как это приведет к увеличению стоимости утилизации пыли и к снижению содержания основного компонента в целевом продукте. Поэтому наибольший интерес представляет метод влажного гранулирования без связующих веществ с последующей агломерацией.

Для достижения вышеупомянутых условий был предложен способ получения хлористого калия с улучшенными реологическими свойствами, который может быть использован при получении галургического хлористого калия из сильвинитовых руд методом растворения-кристаллизации. Способ получения хлористого калия включает в себя структурную агломерацию смеси влажного кристаллизата и сухого горячего хлористого калия в смесителе-грануляторе и последующую сушку смеси. Для структурной агломерации смеси сухой горячей хлористый калий подают в количестве 25–100 % от веса влажного кристаллизата. Сушку смеси проводят в интервале температур 105–135 °С с получением целевого продукта. Этот способ позволяет снизить показатель слеживаемости хлористого калия, исключить использование связующих веществ, сократить расход реагентов, подаваемых для пре-

дотвращения слеживаемости хлористого калия, и получить продукт, не содержащий посторонних примесей [13].

Известен также способ получения агломерированного хлористого калия из мелкодисперсного хлористого калия фракции – 0,25 мм, включающий в себя введение во влажный концентрат реагента, способствующего агломерации, смешение шихты и ее сушку в сушильном аппарате. При этом во влажный концентрат вводят циклонную пыль, уловленную на стадии сухой очистки дымовых газов сушильного аппарата, а шихту перед сушкой пропускают через турболопастный смеситель-гранулятор. Недостатком способа является загрязнение целевого продукта связующими добавками и повышенное его влагосодержание [14].

Еще один способ получения влагостойкого хлористого калия с улучшенными реологическими свойствами включает в себя добавление к галургическому или флотационному хлористому калию минерального вещества – структурообразующей соли, выбранной из карбоната, сульфата, дигидрофосфата, ортофосфата, метасиликата калия или натрия, которую подают перед сушкой во влажный концентрат на стадию структурной агломерации. Структурную агломерацию проводят при влажности 3,0–5,0 % в турболопастном смесителе-грануляторе в смеси с сухим горячим хлористым калием, взятым в количестве 10–20 % от веса агломерированного хлористого калия. Структурообразующую соль подают в количестве 0,5–5,0 кг на 1 т готовой продукции. Но недостатком этого способа является загрязнение галургического хлористого калия структурообразующей солью, что неприемлемо при получении высококачественного продукта с содержанием КСl 96–99 %. Кроме того, при получении влагостойкого мелкого агломерированного галургического хлористого калия, не содержащего аминов, не исключается необходимость его обработки реагентом для предотвращения слеживаемости целевого продукта [15].

Проведенный анализ патентной литературы показал возможность резкого снижения содержания в целевом продукте реагентов-антислеживателей вследствие структурной агломерации кристаллизата в смесителе-грануляторе благодаря обработке в нем отфильтрованного влажного кристаллизата сухим горячим хлористым калием, полученным после сушки смеси. Частицы хлористого калия после ВКУ и сушки имеют неправильную форму, которая существенно отличается от равновесной – кубической. Следовательно, поверхностная энергия частиц является избыточной, система обладает высокой сорбционной ак-

тивностью и способна к агломерации кристаллов с образованием частиц с минимальной поверхностной энергией. При этом вода играет роль поверхностно-активного вещества в процессе образования фазовых контактов.

Такой эффект достигается путем принудительной упаковки дисперсного материала в смесителе-грануляторе. При структурной агломерации происходит механическое выравнивание поверхности кристаллов и устранение дефектов кристаллов за счет их обволакивания мелкодисперсным продуктом, образующимся при истирании полидисперсных частиц. При взаимодействии влажного кристаллизата со значительным количеством горячего сухого хлористого калия на границе частиц происходит образование парогазовой фазы, что ведет к миграции раствора, содержащегося в кристаллизате, к поверхности кристаллов. Это также способствует выравниванию поверхности всей твердой фазы и уменьшает эффект разрушения кристаллов при их резком нагреве в зоне сушки, например, в аппарате КС. «Мягкий» нагрев смеси и ее механическая обработка в смесителе-грануляторе снижает эффект температурной деформации кристаллов, которая появляется при кристаллизации хлористого калия из раствора и при сушке кристаллизата.

Большой интерес также представляют технологии, позволяющие получить гранулят (агломерат) без использования структурообразующей соли, подаваемой для предотвращения или снижения слеживаемости целевого продукта. При этом происходит увеличение содержания основного вещества в продукте.

Установлено, что получение агломерата возможно с применением различной аппаратуры. Например, с использованием турболопастного смесителя и грануляторов различной конструкции. Однако в литературных источниках отсутствуют достоверные данные по технологии и оптимальному режиму процесса агломерационного гранулирования циклонной пыли галургического хлорида калия.

В результате анализа патентной литературы было выявлено, что значительную роль в процессе агломерации играет влажность галургического хлорида калия, на поверхности частиц которого планируется рекристаллизовать циклонную пыль. Ее повышение возможно до определенных пределов, что связано с особенностями работы основного оборудования технологической схемы.

Большое внимание следует уделять среднему размеру частиц исходной пыли и галургического хлорида калия. Температуре агломери-

руемой циклонной пыли галургического хлорида калия и режиму сушки получаемого продукта, которая должна обеспечить «мягкий» прогрев кристаллов и снизить вероятность их разрушения.

Список литературы

1. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ – М.: Химия, 1977. – 272 с.
2. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
3. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации. – Рига: Зинатне, 1980. – 180 с.
4. Лебеденко Ю.П. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Л.: Химия, 1973. – 48 с.
5. Черепанова М.В. Технология гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания: дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2013. – 187 с.
6. Шеррингтон П.Я., Оливер Р. Гранулирование. – Гейден, 1981. – 182 с.
7. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности – М.: Химия, 1968. – 304 с.
8. Букша Ю.В. Физико-химические свойства галургических растворов и солей. – СПб., 1997. – 512 с.
9. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 792 с.
10. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В.Я. Схрипков, В.Л. Ломазов, И.М. Танченко. – М.: Техника, 1976. – 192 с.
11. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. – М.: Химия, 1991.–240 с.
12. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
13. Способ получения хлористого калия с улучшенными реологическими свойствами: пат. 2428379 Рос. Федерация: МПК⁸ B01J2/00, C01D3/22 / Н.К. Андреева, Ю.В. Букша, Г.В. Осипова, Ю.С. Сафрыгин, В.И. Тимофеев. – Заявл. 03.11.2009; опубл. 10.09.2011; Бюл. № 25.
14. Способ получения агломерированного хлористого калия: пат. 2213078 Рос. Федерация: МПК⁸ C01D3/04 / Ю.В. Букша, Л.М. Перми-

нов, П.А. Дерябин, С.Б. Фролов, Ю.И. Гержберг. – Заявл. 29.08.2001; опубл. 27.09.2003; Бюл. № 27.

15. Способ получения влагостойкого хлористого калия с улучшенными реологическими свойствами: пат. 2359910 Рос. Федерация: МПК⁸ C01D3/22/ Н.К. Андреева, Ю.В. Букша, В.А. Себалло, В.М. Кириенко, А.Д. Любущенко, М.М. Варава, А.Р. Штайда, Н.В. Ганчар, А.В. Пастухов. – Заявл. 27.06.2007; опубл. 10.01.2009; Бюл. № 18.

References

1. Aksel'rud G.A., Molchanov A.D. Rastvorenije tverdykh veshchestv [Dissolution of solids]. Moscow, Khimiia, 1977, 272 p.

2. Pozin M.E., Ziniuk R.Iu. Fiziko-khimicheskie osnovy neorganicheskoi tekhnologii [Physical and chemical bases of inorganic technology]. Leningrad, Khimiia, 1985, 384 p.

3. Avdonin N.A. Matematicheskoe opisanie protsessov kristallizatsii [Mathematical description of processes of crystallization]. Riga, Zinatne, 1980, 180 p.

4. Lebedenko Iu.P. Kristallizatsiia iz rastvorov v khimicheskoi promyshlennosti [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Leningrad, Khimiia, 1973, 48 p.

5. Cherepanova M.V. Tekhnologiiia granulirovaniia tsiklonnoi pyli khlorida kaliia metodom okatyvaniia [Technology of granulation of cyclone dust of potassium chloride by the method of pelletizing]. Ph. D. thesis. Saint Petersburg, 2013, 187 p.

6. Sherrington P.Ia., Oliver R. Granulirovanie [Granulation]. Geiden, 1981, 182 p.

7. Matusевич L.N. Kristallizatsiia iz rastvorov v khimicheskoi promyshlennosti [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Moscow, Khimiia, 1968, 304 p.

8. Buksha Iu.V. Fiziko-khimicheskie svoistva galurgicheskikh rastvorov i solei [Physico-chemical properties of halurgical fluids and salts]. Saint Petersburg, 1997, 512 p.

9. Pozin M.E. Tekhnologiiia mineral'nykh solei (udobrenii, pestitsidov, promyshlennykh solei, okislov i kislot) [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad, Khimiia, 1974, 792 p.

10. Vilesov N.G., Skhripkov V.Ia., Lomazov V.L., Tanchenko I.M. Protsessy granulirovaniia v promyshlennosti [Processes of granulation in industry]. Moscow, Tehnika, 1976, 192 p.

11. Klassen P.V., Grishaev I.G., Shomin I.P. Granulirovanie [Granulation]. Moscow, Khimiia, 1991, 240 p.

12. Kochetkov V.N. Granulirovanie mineral'nykh udobrenii [Granulation of mineral fertilizers]. Moscow, Khimiia, 1975, 224 p.

13. Andreeva N.K., Buksha Yu.V., Osipova G.V., Safrygin Yu.S., Timofeev V.I. Sposob polucheniia khlorigo kaliia s uluchshennymi reologicheskimi svoistvami [Method for the preparation of potassium chloride with improved rheological properties]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2428379 (2011).

14. Buksha Yu.V., Perminov L.M., Deryabin P.A., Frolov S.B., Herzberg Yu.I. Sposob polucheniia aglomerirovannogo khlorigo kaliia [Process for the preparation of agglomerated potassium chloride]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2213078 (2013).

15. Andreeva N.K., Buksha Yu.V., Seballo V.A., Kirienko V.M., Lyubushchenko A.D., Varava M.M., Shteida A.R., Ganchar N.V., Pastukhov A.V. Sposob polucheniia vlagostoikogo khlorigo kaliia s uluchshennymi reologicheskimi svoistvami [Method for producing moisture-resistant potassium chloride with improved rheological properties]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2359910 (2009).

Получено 10.08.2017

Об авторах

Черепанова Мария Владимировна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Мунин Дмитрий Андреевич (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: demon011093@yandex.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, завкафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

About the authors

Maria V. Cherepanova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Dmitry A. Munin (Perm, Russia Federation) – Undergraduate Student, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: demon011093@yandex.ru).

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