

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.4.06

УДК 661.832.321

А.Г. Демина, В.В. Вахрушев, В.З. ПойловПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**О.К. Косвинцев**Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Березники, Россия**ОСОБЕННОСТИ ВПИТЫВАНИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ
АМИНИРОВАННЫМ ХЛОРИДОМ КАЛИЯ**

Данное исследование посвящено определению особенностей впитывания капель воды поверхностью кристаллического флотационного хлорида калия, что представляет практический интерес для выявления устойчивости гидрофобизированного аминами хлорида калия к воздействию капель воды. В ходе проведенных экспериментов оценивалось влияние содержания аминов в хлориде калия, размеров кристаллов KCl и капель воды на продолжительность впитывания капель. Для проведения исследований отработана методика покрытия кристаллов хлорида калия антислеживающей добавкой (аминами), которая заключается в растворении аминов в гексане, смешивании полученного раствора аминов с хлоридом калия и последующим испарением гексана из суспензии.

По результатам исследований установлено, что на хорошо аминированном продукте хлорида калия капли воды остаются на поверхности соли в течение 25 мин в виде шариков, а на неаминированном продукте капли моментально впитываются. При увеличении содержания амина в анализируемой пробе увеличивается время впитывания капель воды. Проведенный анализ по влиянию крупности частиц хлорида калия на продолжительность впитывания капель воды показал, что чем крупнее продукт, тем быстрее происходит впитывание воды. Мелкодисперсная фракция, содержащаяся в полидисперсном аминированном флотационном продукте KCl, заполняя пространство между крупными кристаллами, снижает скорость впитывания капель воды. Определено влияние размеров капель воды на длительность их впитывания. Установлено, что продолжительность впитывания крупных капель воды (5 мм) в 6 раз больше, чем для мелких капель воды (2 мм).

Ключевые слова: хлорид калия, слеживаемость, антислеживатель, амины, капельный метод, впитывание, размер частиц, угол смачивания.

A.G. Demina, V.V. Vakhrushev, V.Z. Pojlov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

O.K. Kosvintsev

Perm National Research Polytechnic University, Berezniki, Russian Federation

FEATURES OF WATER DROPS ABSORPTION INTO AMINATED KCL

This study focuses on the determination of the features of water drops absorption into the surface of crystalline flotation potassium chloride, which is of practical interest for the detection of resistance of potassium chloride, hydrophobized by amines, to water drops impact. On the course of experiments the effect of both the content of amine in potassium chloride and sizes of KCl crystals and water drops on the duration of water drops absorption has been evaluated. The method of coating of KCl crystals with anti-caking agent (amines) has been worked out for this research. It implies amines dissolving in hexane, mixing of gotten solution with KCL, followed by evaporation of hexane from the suspension.

As the result of the research it has been found that drops of water remain on well-aminated product of potassium chloride in the form of balls during first 25 minutes. On non-aminated product water drops soak in instantly. When increasing the quantity of amine in the sample, the time of absorption of water drops increases accordingly. The analysis on the effect of particle size of potassium chloride for the duration of water drops absorption showed that the larger the product, the faster the absorption. Product with the small fraction, containing in KCl polydisperse aminated flotation product, reduces the rate of absorption of water drops, filling the space between the large crystals. The influence of the size of water drops on the duration of their absorption is determined. It is found that the duration of absorption of the large drops of water (5 mm) is 6 times bigger than for small drops of water (2 mm).

Keywords: *potassium chloride, caking, anti-caking agent, amines, drip method, absorption, particle size, wetting angle.*

Влажность солей и удобрений является одной из важных характеристик химических продуктов, влияющей на слеживаемость, прочность гранул, сыпучесть и другие товарные свойства [1]. Повышенная влажность соли является одним из главных факторов, обуславливающих ее слеживание. При подсыхании и охлаждении влажной водорасстворимой соли в результате изменения внешних условий ее хранения происходит наиболее интенсивная кристаллизация из пересыщенного

раствора с образованием многочисленных фазовых контактов. Способность к слеживанию тем больше, чем больше растворимость соли в воде: при большой растворимости в насыщенном растворе, образуемом гигроскопической влагой, содержится больше соли и при подсыхании выделяется больше новых кристаллов, связывающих кристаллическую массу.

Чем больше гигроскопичность вещества, тем больше слеживается оно при охлаждении. Однако прямой зависимости между гигроскопичностью и слеживаемостью при подсыхании не установлено [2].

Минеральные удобрения даже в гранулированном виде имеют тенденцию к слеживаемости. Под слеживаемостью обычно понимают свойство зернистого материала терять сыпучесть при транспортировании и хранении. Потеря сыпучести обусловлена появлением контактов сцепления между зёрнами продукта, природа которых может быть различна. Этому в большей мере подвержены продукты, которые содержат разные по размерам кристаллы, особенно кристаллическую пыль, заполняющую промежутки между более крупными кристаллами [3, 4]. Это затрудняет их транспортировку и применение. Необходимость предотвращать потерю сыпучести или возвращать ее, разрушая схватившуюся массу, связана с затратой труда и материальных средств. О слеживаемости удобрений обычно судят по результатам наблюдений после хранения их на складе [5]. Хлорид калия при хранении и транспортировке слеживается и становится более гигроскопичным, что вызывает значительные потери и затрудняет рассеивание при внесении в почву. Для снижения слеживания и сохранения сыпучести хлористого калия применяют антислеживатели (антикомкователи). Например, для хлористого калия широкое применение нашли алифатические амины $R-NH_2$ в количестве до 200 г на 1 т KCl , где R – гидрофобные углеводородные радикалы с разным числом атомов углерода, а NH_2 – полярная группа. Алифатические амины образуют на поверхности частиц KCl гидрофобную пленку, препятствующую их сращиванию [6, 7].

Представляет практический интерес исследование устойчивости гидрофобизированного аминами хлорида калия к воздействию капель воды. В данной работе решалась задача определения особенностей впитывания капель воды флотационным продуктом KCl , содержащим различное количество аминов. Ранее такие исследования не проводились.

Экспериментальная часть

Образцы проб KCl рассыпали в прямоугольную пластмассовую форму, после чего выравнивали и уплотняли с целью получения ровной поверхности и слоя одинаковой толщины. После чего на слой флотопродукта KCl наносили из автоматической пипетки капли дистиллированной воды, подкрашенные акварельной краской (цвет капель должен резко контрастировать с цветом флотопродукта). За счет различия аминированных или плохо аминированных частиц KCl по смачивающей способности капли воды по-разному растекаются на поверхности соли с образованием окрашенных пятен. Для фиксирования времени впитывания капель воды производили фотосъемку через определенные интервалы времени. При фотосъемках поддерживали хорошую освещенность естественного и искусственного света, одинаковое расстояние от объектива до образца, отсутствие вибрации.

Поскольку степень гидрофобизации поверхности хлористого калия зависит от содержания аминов, была разработана методика нанесения малых количеств аминов на кристаллы хлористого калия. Суть методики заключалась в растворении амина в гексане с дальнейшим испарением гексана из получаемого образца. Нанесение амина на кристаллы флотационного хлорида калия выполняли с помощью установки (рис. 1).

Для этого в 50 мл гексана при 50 °С растворяли 0,0015–0,003 г амина. После полного растворения амина в гексане добавляли хлорид калия в количестве, необходимом для получения антислеживающей добавки 20–100 г/т. Для увеличения поверхности контакта фаз и равномерности распределения антислеживателя с кристаллами хлорида калия процесс проводили при непрерывном перемешивании в течение 1 ч. Далее полученную смесь помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 60 °С для полного удаления гексана. После чего проводили исследование продолжительности впитывания капель воды, используя капельный метод с индикатором [8–11].

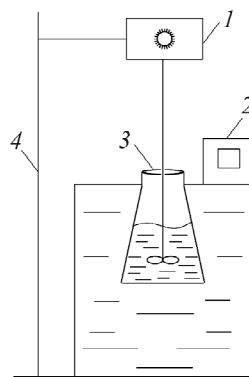


Рис. 1. Схема лабораторной установки для нанесения амина на флотационный хлорид калия: 1 – пропеллерная мешалка; 2 – термостат; 3 – колба; 4 – штатив

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных экспериментов оценивали влияние продолжительности впитывания капель воды от содержания аминов во флотопродукте, размеров кристаллов КС1 и размеров капель воды.

Результаты влияния содержания аминов в хлористом калии на продолжительность впитывания капель воды представлены на рис. 2, 3. Для удобства сравнения полученные изображения образцов были со-вмещены на одном поле зрения.

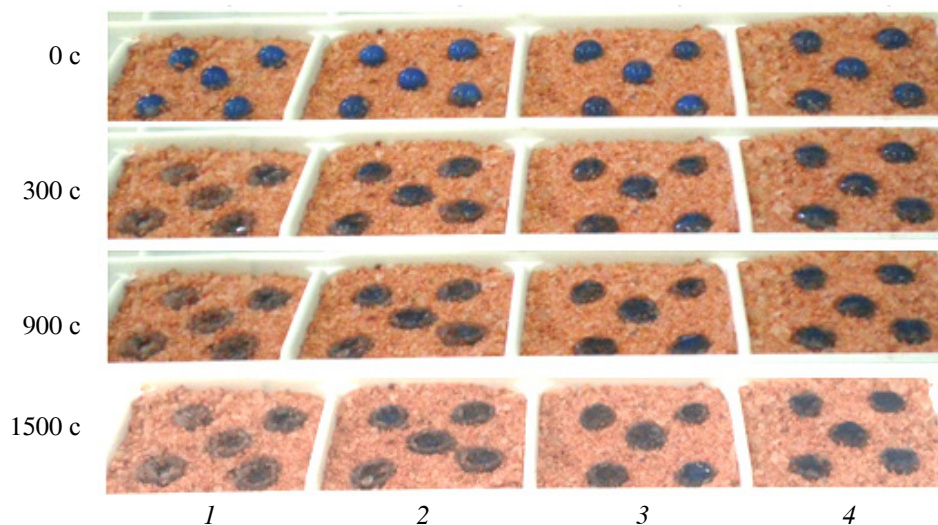


Рис. 2. Фотографии подкрашенных капель воды на слое флотационного КС1 с различным содержанием аминов (г/т): 1 – 0; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 100

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что при низком содержании амина происходит быстрое впитывание капель воды слоем соли в течение 300 с. С увеличением содержания амина в соли до 80–100 г/т длительность впитывания капель возрастает до 900–1500 с. Это указывает на высокую гидрофобность аминированного флотопродукта.

На рис. 3 приведены результаты экспериментов по влиянию содержания аминов в образце и размера частиц кристаллического хлорида калия на время впитывания капель воды. Из анализа кривых на рис. 3 следует, что на мелкодисперсном продукте с размерами частиц менее 0,315 мм наблюдается достаточно длительное время впитывания капель воды, которое в среднем составляет 1800 с. Для крупнодисперсного продукта (фракция +0,65–1,00 мм) величина времени впитывания

вания капель воды составляет в среднем 300 с. Таким образом, повышение размеров частиц КСl в указанном диапазоне в 6 раз увеличивает скорость впитывания капель воды. Это объясняется тем, что крупные кристаллы хлорида калия имеют сравнительно небольшую площадь контакта по сравнению с мелкими частицами и большее количество пустот между кристаллами, в которые проваливаются капли воды. Для полидисперсной фракции флотопродукта продолжительность впитывания капель воды имеет близкие значения к продолжительности впитывания пробы с мелкодисперсной фракцией $-0,315$ мм. Из этого следует, что верхний слой полидисперсной пробы содержит преимущественно мелкие кристаллы аминированного хлорида калия, которые заполняют пустоты между крупными кристаллами КСl и препятствуют процессу впитывания капель.

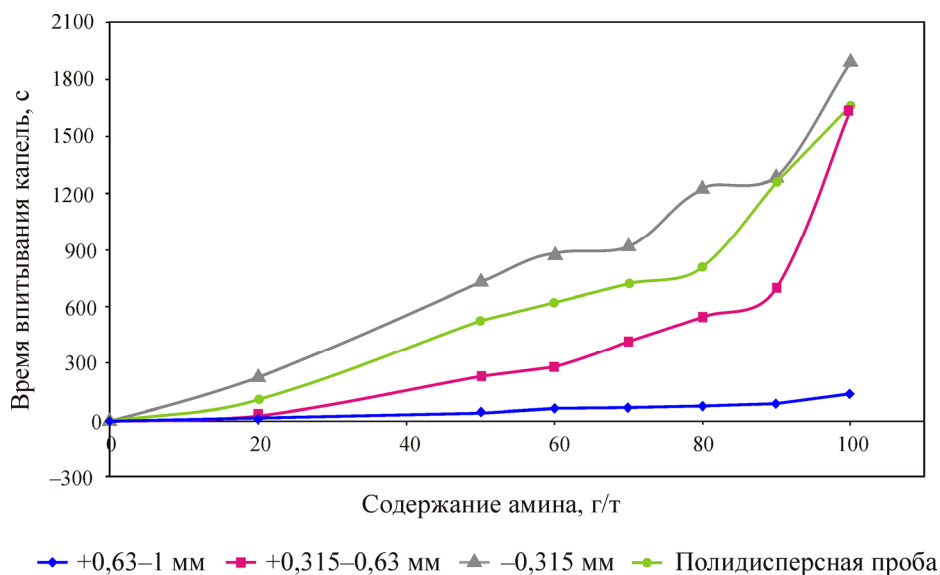


Рис. 3. Влияние содержания аминов в образце и размера частиц кристаллического хлорида калия на длительность впитывания капель воды

Как влияет размер фракций флотопродукта КСl на процесс впитывания капель воды, показано на рис. 4. На фотографиях видно, что фракция флотационного хлорида калия $-0,63$ мм впитывает капли воды существенно медленнее, чем фракция $+0,63-1,0$ мм.

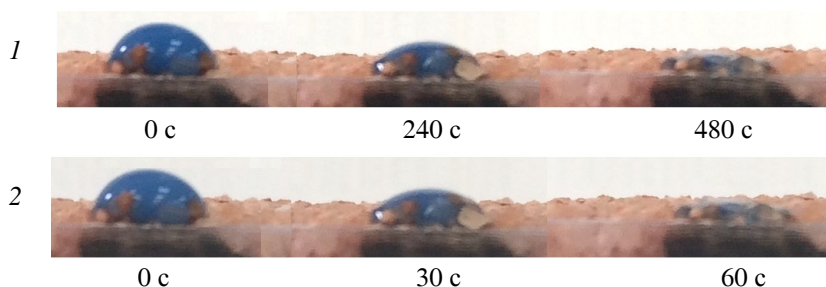


Рис. 4. Продолжительность впитывания капель для фракций:
 1 – –0,63 мм; 2 – +0,63–1,0 мм

На скорость впитывания капель воды слоем соли хлорида калия оказывает влияние размер капель воды. Крупные капли воды под действием силы тяжести могут растекаться на поверхности слоя соли, изменяя угол смачивания. В связи с этим оценивали связь размера капель воды с углом смачивания. Величину угла смачивания находили по данным фотосъемки капель на слое соли KCl с содержанием амина 100 г/т в различные моменты времени с помощью программы AxioVision 4. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 5.

Результаты измерения угла смачивания
 в различные интервалы времени

Длительность впитывания капель воды, с	Угол смачивания для капель воды различного размера, град	
	2 мм	5 мм
0	79,95	83,16
30	77,68	80,4
60	69,54	71,85
90	64,40	67,01
120	63,06	64,70
300	62,1	63,24
900	–	54,62
1800	–	38,58

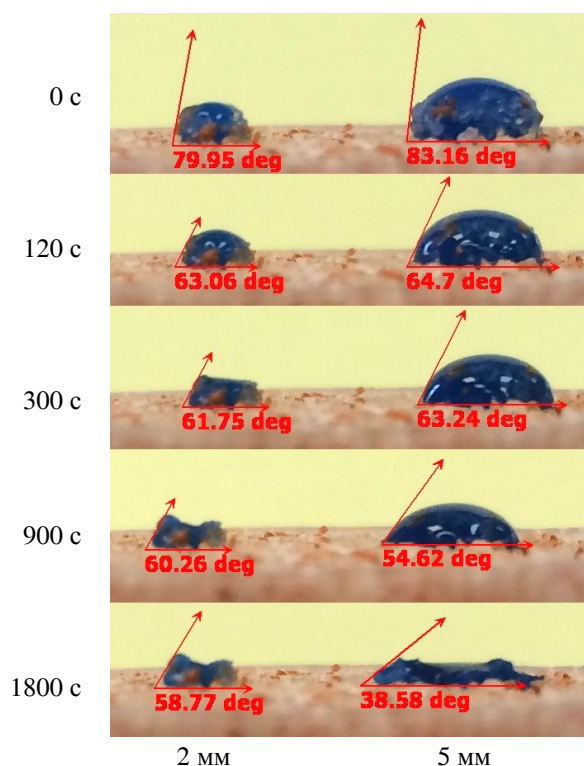


Рис. 5. Изменение угла смачивания в процессе впитывания капель воды в различные моменты времени

Можно видеть, что угол смачивания в начальный момент для мелких капель воды составляет 79,95 град, а для крупных – 83,16 град. По мере впитывания капель воды слоем кристаллического КСl происходит уменьшение угла смачивания. При этом угол смачивания крупных и мелких капель воды становится почти одинаковым по величине. Для капли воды с размером 2 мм уже через 300 с сферическая форма исчезает, что препятствует дальнейшему измерению угла смачивания, так как границы жидкой (капель подкрашенной воды) и твердой (частицы аминированного КСl) фаз трудно различимы. Для капли воды с диаметром 5 мм сферическая форма сохраняется в течение 900 с, далее происходит нарушение сферической формы капли в результате впитывания в слой флотопродукта.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что с повышением содержания амина во флотационном продукте КСl возрастает продолжитель-

ность впитывания капель воды. Длительность впитывания воды на хорошо аминированном продукте составляет 20–25 мин. При отсутствии амина в пробах КС1 происходит моментальное впитывание капель воды.

2. Исследовано влияние размера кристаллов хлорида калия на длительность впитывания капель воды. Установлено, что чем больше размер кристаллов хлорида калия и меньше площадь контакта частиц хлорида калия, тем меньше длительность впитывания капель воды. Это обуславливается тем, что возрастает доля пустот между кристаллами в слое хлорида калия. Мелкодисперсная фракция, содержащаяся в полидисперсном аминированном продукте КС1, заполняет пустоты и снижает скорость впитывания капель воды.

3. Определено влияние размеров капель воды на длительность их впитывания. Показано, что для капель воды с большим размером (5 мм) длительность впитывания в 6 раз больше, чем для капель воды с меньшим размером (2 мм). Характер впитывания крупных и мелких капель воды слоем соли хлористого калия имеет существенные отличия. Для крупных капель воды сферическая форма сохраняется в течение 900 с, а для капель с диаметром 2 мм в результате впитывания в слой соли сферическая форма исчезает уже через 300 с.

Список литературы

1. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

2. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Л.: Химия, 1974. – 792 с.

3. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1977. – 376 с.

4. Позин М.Е. Физико-химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.

5. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова [и др.]. – М.: Химия, 1975. – 218 с.

6. Технология флотационного обогащения калийных руд / Н.Н. Тетерина, Р.Х. Сабиров, Л.Я. Сквирский, Л.Н. Кириченко; под ред. Н.Н. Тетериной. – Пермь: Соликамская типография, 2002. – 484 с.

7. Способ устранения слеживаемости хлористого калия: пат. 2069210 Рос. Федерация, МПК C05D1/02, C01D3/26 / Титков С.Н.,

Вахрушев А.М., Чистяков А.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Уралкалий», заявл. 23.11.1993, опубл. 20.11.1996. – 5 с.

8. Разработка экспресс-метода для оценки качества обработки антислеживателями хлорида калия: отчет о НИР / Перм. гос. техн. ун-т; рук. Пойлов В.З.; исполн.: Романов Н.Ю., Шишова С.В. – Пермь, 2004. – 61 с.

9. Разработка и испытание экспресс-метода для оценки качества обработки антислеживателями гранулированного хлорида калия: отчет о НИР / Перм. гос. техн. ун-т; рук. Пойлов В.З.; исполн.: Романов Н.Ю., Шишова С.В. – Пермь, 2005. – 29 с.

10. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ. – М.: Госхимиздат, 1962. – 836 с.

11. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Химия, 1970. – 472 с.

References

1. Kuvshinnikov I.M. Mineralnye udobreniya i soli. Svoystva i sposoby ikh uluchsheniya [Mineral fertilizers and salts. Properties and methods of its improvement]. Moskow: Khimiya, 1987. 256 p.

2. Pozin M.E. Tekhnologiya mineralnykh solej (udobrenij, pestitsidov, promyshlennykh solej, okislov i kislot) [Mineral salts technology (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad: Khimiya, 1974. 792 p.

3. Sokolovskij A.A., Unanyants T.P. Kratkij spravochnik po mineralnym udobreniyam [Quick reference guide of mineral fertilizers]. Moskow: Khimiya, 1977. 376 p.

4. Pozin M.E. Fiziko-khimicheskie osnovy neorganicheskoy tekhnologii [Physical and chemical bases of inorganic technology]. Leningrad: Khimiya, 1985. 384 p.

5. Vinnik M.M., Erbanova L.N. [et al.]. Metody analiza fosfatnogo syrya, fosfornykh i kompleksnykh udobrenij, kormovykh fosfatov [Methods for analysis of phosphate raw material, phosphoric and compound fertilizers, feed phosphates]. Moskow: Khimiya, 1975. 218 p.

6. Teterina N.N., Sabirov R.Kh., Skvirskiy L.Ya., Kirichenko L.N. Tekhnologiya flotatsionnogo obogashcheniya kalijnykh rud [Technology of flotation enrichment of potassic ores]. Perm: Solikamskaya tipografiya, 2002. 484 p.

7. Titkov S.N., Vakhrushev A.M., Chistyakov A.A. [et al.]. Sposob ustraneniya slezhivaemosti khloristogo kaliya [Remedy for caking potassium chloride]. Patent no. 2069210 RF. 1996.

8. Pojlov V.Z., Romanov N.Yu., Shishova S.V. Razrabotka ekspress-metoda dlya otsenki kachestva obrabotki antislezhivatelyami khlorida kaliya [Development of a rapid method for assessing the quality of anti-caking treatment of potassium chloride. Report on the research]. Permskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet. Perm, 2004. 61 p.

9. Pojlov V.Z., Romanov N.Yu., Shishova S.V. Razrabotka i ispytanie ekspress-metoda dlya otsenki kachestva obrabotki antislezhivatelyami granulirovannogo khlorida kaliya [Development and testing of a rapid method for assessing the quality of anti-caking treatment of granulated potassium chloride. Report on the research]. Permskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet. Perm, 2005. 29 p.

10. Faygl F. Kapelnyy analiz organicheskikh veshchestv [Drip analysis of organic substances]. Moscow: Goskhimizdat, 1962. 836 p.

11. Kreshkov A.P. Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskie osnovy. Kachestvennyj analiz. [Basics of Analytical Chemistry. Theoretical basis. The qualitative analysis]. Moscow: Khimiya, 1970. 472 p.

Получено 27.10.2016

Об авторах

Демина Алина Геннадьевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: melv1@inbox.ru).

Вахрушев Вячеслав Валерьевич (Пермь, Россия) – инженер-исследователь кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vahvv@gambler.ru).

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

Косвинцев Олег Константинович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, директор Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета (618404, г. Березники, ул. Тельмана, 7; e-mail: kosvintsev@bf.pstu.ru).

About the authors

Alina G. Demina (Perm, Russian Federation) – Undergraduate student, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: melv1@inbox.ru).

Vyacheslav V. Vakhrushev (Perm, Russian Federation) – Research engineer of Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vahvv@rambler.ru).

Vladimir Z. Pojlov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical sciences, Professor, Head of Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

Oleg K. Kosvintsev (Berezniki, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Director of Berezniki branch, Perm National Research Polytechnic University (7, Telmana str., Berezniki, 618404, Russian Federation; e-mail: kosvintsev@bf.pstu.ru).