

Кузьминых Константин Геннадьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ  
ТОВАРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Специальность: 2.6.7. Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

**Научный руководитель:** **Пойлов Владимир Зотович**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Почиталкина Ирина Александровна**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор  
кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов»

**Шакиров Тимур Рустамович**  
кандидат технических наук,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
доцент кафедры «Технологии неорганических веществ и материалов»

**Ведущая организация:** Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»  
(г. Минск)

Защита состоится «19» декабря 2024 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд.423.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» ([www.pstu.ru](http://www.pstu.ru)).

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2024 года.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,  
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Производимый в России галургический хлористый калий широко используется в различных областях промышленности, каждая из которых предъявляет определенные требования к показателям качества: содержание КСl (95-98,2%), заданный гранулометрический состав, низкие слеживаемость и гигроскопичность, белый цвет продукта. На предприятии ПАО «Уралкалий» отсутствует возможность гибкого регулирования гранулометрического состава продукта, в частности за счет снижения размеров частиц, получаемых в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке (РВКУ). Кроме того, производимый в нерегулируемых вакуум-кристаллизационных установках (ВКУ) КСl содержит повышенное содержание пылевидной фракции (класса - 0,1 мм), что приводит к пылимости и потерям продукта при перевалках и перевозках, повышенной гигроскопичности и слеживаемости продукта. Для улучшения товарных характеристик продукта используют антислеживатели – первичные амины и железистосинеродистый калий (ЖСК). Обработка продукта аминами сопровождается разрушением кристаллов КСl, увеличением содержания пылевидной фракции на 7 масс.% при хранении на складе, а ЖСК подвергается деградации (содержание ЖСК на КСl снижается на 20%), что приводит к повышению слеживаемости продукта, изменению цветности, рекламациям потребителей. В связи с этим актуальными проблемами являются установление и устранение причин образования мелкой фракции при хранении на складе аминированного продукта, снижения деградации антислеживателя ЖСК и разработка физико-химических основ технологии галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками.

### Степень разработанности темы

Существенный вклад в изучение технологий получения галургического КСl внесли Матусевич Л.Н., Печковский В.В., Маллин Д.Б., Мелихов И.В, Хамский Е.В., Пойлов В.З., Здановский А.Б., Вязовов В.В., Сафрыгин Ю.С., Букша Ю.В. Большое научное значение в изучении антислеживателей для КСl внесли Кувшинников И.М., Сквирский Л.Я., Александрович Х.М., Можейко Ф.Ф., Маркин А.Д., Тетерина Н.Н., Титков С.Н., Алиферова С.Н. Работы авторов содержат фундаментальные основы технологических процессов производства галургического КСl с использованием ВКУ и РВКУ, методов переработки пылевидных фракций, обработки продукта реагентами, улучшающими товарные характеристики продукта. Анализ исследований ученых, посвященных производству хлористого калия, свидетельствует о существовании нерешенных проблем в производстве галургического КСl с заданным гранулометрическим составом, с низким содержанием пылевидных фракций, с сохранением товарных характеристик при хранении и транспортировке продукта.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ:

п.1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

п.8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.

### Цель исследования:

- разработка физико-химических основ технологии производства галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Выявить возможности регулирования гранулометрического состава в процессе получения галургического хлорида калия в регулируемой вакуум-кристаллизационной

установке за счет ультразвукового (УЗ) воздействия на суспензию KCl.

2. Разработать лабораторную установку и методику, позволяющие исследовать процессы, протекающие при температурно-циклической обработке (ТЦО) суспензии хлорида калия, с возможностью непрерывного измерения размеров, формы и числа частиц KCl в суспензии с помощью зондовой системы видеомикроскопии.

3. Разработать физико-химические основы процесса температурно-циклической обработки суспензии KCl с получением продукта с пониженным содержанием пылевидных фракций.

4. Провести опытно-промышленные испытания технологии KCl в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке с низким содержанием пылевидных фракций.

5. Выявить причины повышения содержания пылевидных фракций KCl, полученного в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке, при хранении аминированного продукта на складе и разработать рекомендации по снижению эффекта разрушения агломератов KCl.

6. Установить причины снижения эффективности антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, изменения цвета хлорида калия и разработать рекомендации по их устранению.

### **Научная новизна**

1. Впервые установлено влияние параметров ультразвуковой обработки суспензии KCl, полученной в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке, на гранулометрический состав галургического хлорида калия. Установлена математическая зависимость, позволяющая регулировать дисперсность KCl путем изменения продолжительности ультразвуковой обработки от 2 до 8 минут при относительной интенсивности ультразвукового воздействия в интервале 0,094-0,313 Вт/(г суспензии) с частотой 22 кГц.

2. Разработаны физико-химические основы укрупнения частиц и снижения содержания пылевидных фракций хлорида калия за счет перекристаллизации, протекающей при температурно-цикловой обработке суспензии пылевидных фракций KCl в насыщенном по хлоридам калия и натрия растворе в диапазоне температурных колебаний от 20 до 50°C, массовом соотношении фаз жидкость/твердое от 1 до 20. Показано, что максимальное значение среднего массового размера кристаллов KCl и минимальное содержание пылевидных фракций достигается при исходном соотношении фаз Ж/Т равном 13 и амплитуде колебаний температуры 50°C.

3. Выявлено, что причиной деградации антислеживателя, содержащего в своем составе железистосинеродистый калий, являются процессы окисления и гидролиза, протекающие при нанесении антислеживателя на продукт после стадии сушки, а также взаимодействие железистосинеродистого калия с примесными ионами  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ , адсорбированными на поверхности частиц KCl.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработан способ получения хлорида калия (патент РФ №2552459) с заданным гранулометрическим составом (со средним массовым размером в диапазоне 0,13-0,72 мм) путем ультразвуковой обработки кристаллизата KCl после регулируемой вакуум-кристаллизационной установки.

2. Разработана установка и методика исследований, позволяющие изучать динамику процессов растворения и кристаллизации с использованием зондовой системы видеомикроскопии и регистрацией числа, формы и размера частиц кристаллизата непосредственно в ходе эксперимента.

3. Разработан и апробирован способ снижения пылевидных фракций в мелкокристаллическом 98,2%-ном хлориде калия (патент РФ №2779661) за счет обработки острым паром суспензии после стадии вакуум-кристаллизации и сгущения. Проведены

опытно-промышленные испытания данного способа на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий», результаты которых показали, что в продукте снижается на 4,1-6,0 масс.% содержание пылевидной фракции размером менее 0,1 мм, содержание NaCl на 0,20-0,28 масс.% и влажность хлорида калия после фильтрации – на 0,10-0,40 масс.%.

4. Установлено, что при хранении аминированного продукта на складе происходит повышение содержания пылевидных фракций KCl на 7% в результате расклинивающего эффекта, возникающего при адсорбции расплава первичных аминов на гранях кристаллитов KCl, сформированных на стадии вакуум-кристаллизации. Разработаны рекомендации по замене антислеживателя плава амина на раствор солянокислого амина или водный раствор железистосинеродистого калия, позволяющие снизить эффект разрушения продукта KCl.

5. Разработаны практические рекомендации, позволяющие сохранить эффективность антислеживателя на основе железистосинеродистого калия при обработке продукта KCl.

#### **Методология и методы исследования**

При выполнении диссертационных исследований применены современные экспериментальные методы изучения процессов диспергации и перекристаллизации KCl, дегградации антислеживателя, анализа товарных характеристик кристаллического продукта KCl с использованием оптической и электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного методов анализа, зондовой системы видеомикроскопии. Исползованные методы опираются на отечественные и международные стандарты.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты влияния ультразвуковой обработки на дисперсный состав суспензии, получаемой в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке, и кристаллизата KCl, получаемого при политермической кристаллизации;

- описание разработанных установки и методики исследований, позволяющих изучать динамику процессов растворения и кристаллизации с использованием зондовой системы видеомикроскопии и регистрацией числа, формы и размера частиц кристаллизата;

- физико-химические основы процесса укрупнения частиц хлорида калия за счет процесса перекристаллизации, протекающего при температурно-цикловой обработке суспензии пылевидных фракций KCl в насыщенном по хлоридам калия и натрия растворе при различных температурных диапазонах, соотношении фаз жидкость/твердое (Ж/Т), дисперсности частиц KCl, способах подвода тепла;

- результаты опытно-промышленных испытаний технологии KCl с низким содержанием пылевидных фракций в мелкокристаллическом 98,2%-ном хлориде калия за счет обработки острым паром суспензии после стадии вакуум-кристаллизации и сгущения;

- причины разрушения частиц аминированного KCl при хранении на складе и результаты исследований влияния типа антислеживателя на снижение содержания мелких фракций в продукте после хранения на складе;

- причины и закономерности дегградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия в процессе его нанесения на продукт после стадии сушки.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Степень достоверности результатов обеспечена использованием современных научных приборов, установок и методик исследования процессов технологии галургического хлорида калия и характеристик готового продукта, статистической обработкой результатов исследований.

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: XVI региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия. Экология. Биотехнология – 2014», г. Пермь, 23-24 апреля 2014 г.; VIII международной научной конференции и III всероссийской школы молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как

форма самоорганизации вещества», г. Иваново, 24-27 июня 2014 г.; всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 28-29 апреля 2022 г.

**Личный вклад автора** заключается в проведении экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных и их оформлении в виде научных публикаций. Постановка задач исследований, программы работ, определение способов решения задач и обсуждение полученных результатов осуществлялись при непосредственном участии автора.

**Публикации.** Материал диссертационной работы опубликован в 12 научных трудах, в том числе 1 – в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science, Scopus, 6 – в ведущих рецензируемых изданиях, 4 – в прочих изданиях, 2 патента.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация представлена на 190 страницах машинописного текста и содержит 46 рисунков и 52 таблицы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, содержащего 113 наименований работ как, отечественного, так и зарубежного издания.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность исследуемой темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен анализ научной и патентной литературы по способам получения галургического хлорида калия с низким содержанием пылевидных фракций. Изложены известные способы воздействия на процесс кристаллизации, позволяющие варьировать гранулометрический состав кристаллизата: изменение режимов кристаллизации, использование добавок модификаторов, физическое воздействие на процесс кристаллизации. Описаны недостатки и технологические сложности внедрения данных способов. Показана недостаточная изученность влияния УЗ обработки на изменение гранулометрического состава хлорида калия.

Представлены известные способы переработки пылевидных фракций хлорида калия. Наиболее распространенным в литературных источниках способом является агломерация, которая требует использования связующих добавок, что не применимо для галургического хлорида калия, так как приводит к загрязнению продукта. Некоторыми авторами предлагается использовать колебательную температурную обработку суспензии, состоящей из твердого хлорида калия и жидкой фазы с различной степенью насыщения по КСl. Показана эффективность применения данного способа, но процессы, протекающие при этом, недостаточно изучены. Авторы в своих работах не исследовали влияние соотношения фаз Ж/Т и дисперсности исходного материала, делая в основном акцент на диапазоне температурных колебаний и степени насыщения исходной жидкой фазы. В литературных данных не обнаружено сведений о причинах повышения содержания пылевидных фракций КСl, обработанного плавом амина, при хранении на складе и причинах деградации антислеживателя ЖСК. Сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй** главе описаны свойства используемых материалов, средства и способы изучения исследуемых процессов и получаемого продукта. Представлены методики исследований процессов: УЗ воздействия на суспензии КСl; перекристаллизации КСl путем температурно-циклового обработки (ТЦО) суспензий различной дисперсности за счет нагревания через стенку и путем подачи в суспензию острого пара; исследования влияния аминов на гранулометрический состав продукта; деградации антислеживателя ЖСК.

Для исследования процесса перекристаллизации путем ТЦО суспензии хлорида калия разработана установка, позволяющая изучать динамику процесса с регистрацией числа,

формы и размера частиц кристаллизата непосредственно в ходе эксперимента (рисунок 1). Зондовая система «PVM Lasentec V819» состоит из погружного датчика с 6 лазерами и блока управления, позволяет производить видеосъемку и фотографирование кристаллов, находящихся в фокальной плоскости окна датчика, после чего производится анализ информации путем компьютерной обработки массива снимков в течение определенного периода времени. Нагрев и охлаждение суспензии при ТЦО обеспечивали за счет программированного нагревания и охлаждения теплоносителя, поступающего в рубашку кристаллизатора. Эксперименты с подачей в суспензию острого пара или конденсата проводили в реакторе без принудительного охлаждения при непрерывном механическом перемешивании.

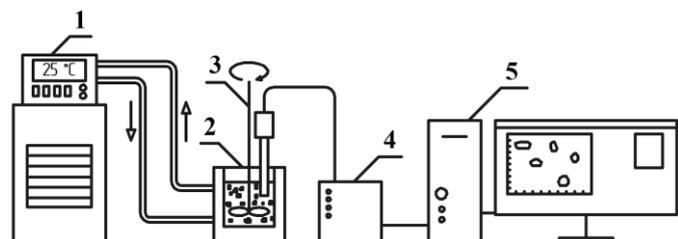


Рисунок 1 – Лабораторная установка для исследования процесса ТЦО КСl: 1 – циркуляционный термостат; 2 – кристаллизатор с рубашкой; 3 – лопастная мешалка; 4 – зондовая система видеомикроскопии «PVM Lasentec V819»; 5 – компьютер

**В главе 3** представлены результаты исследования эффективности влияния УЗ обработки на дифференциальные кривые массового распределения частиц КСl по размерам (ДКР), полученных в РВКУ БКПРУ-4 и кристаллизата, образующегося в процессе политермической кристаллизации на лабораторной установке. В качестве варьируемых параметров исследованы: интенсивность, продолжительность УЗ обработки, состав жидкой фазы. Приведены результаты исследования влияния на ДКР КСl процесса перекристаллизации путем ТЦО и обработки суспензии КСl острым паром.

Установлено, что повышение продолжительности и интенсивности УЗ обработки приводит к увеличению эффективности диспергации частиц КСl (рисунок 2).

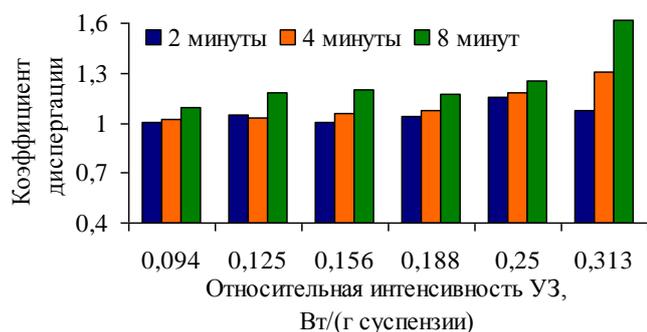


Рисунок 2 – Влияние интенсивности и длительности УЗ обработки на коэффициент диспергации КСl (экспоненциальный излучатель с частотой 22 кГц в среде насыщенного раствора КСl)

суспензии). Значимость критерия Фишера составляет  $2,16 \cdot 10^{-5}$ , что подтверждает адекватность уравнения.

Путем видеосъемки процесса УЗ воздействия на отдельные агрегированные частицы КСl выявлено, что на начальном этапе УЗ обработки происходит отщепление мелких

Для анализа формы и состояния поверхности получаемых кристаллов КСl использовали электронный микроскоп «Hitachi S-3400N» и оптический микроскоп «Carl Zeiss AxioImagerZ2m», химический и фазовый составы продуктов изучали с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8100P «Shimadzu» и рентгеновского дифрактометра XRD-7000 «Shimadzu». Для определения гранулометрического состава КСl использовали виброгрохот «Экрос ПЭ-6800» и набор сит стандартных размеров.

На процесс диспергации КСl оказывает влияние относительная интенсивность УЗ, вычисляемая по формуле:

$$I_{отн} = I \cdot S / m$$

где  $I$  – интенсивность УЗ, Вт/см<sup>2</sup>;  $S$  – площадь поверхности излучателя, см<sup>2</sup>;  $m$  – масса суспензии, г.

Установлена математическая зависимость параметров УЗ обработки на коэффициент диспергации частиц КСl:

$$K_{дисп} = 0,745 + 1,285 \cdot I_{отн} + 0,033 \cdot \tau$$

где  $\tau$  – длительность ультразвуковой обработки, мин;  $I_{отн}$  – относительная интенсивность ультразвука, Вт/(г

частиц с поверхности агрегата и незначительное изменение его размера, затем – расщепление агрегата на отдельные фрагменты. При дальнейшей обработке образуется множество кристаллов малого размера.

При замене насыщенного раствора KCl на эвтонический раствор KCl-NaCl гранулометрический состав KCl после УЗ обработки изменяется незначительно, что указывает на отсутствие влияния состава раствора на процесс диспергации частиц KCl.

УЗ обработка суспензии на стадии кристаллизации приводит к существенному увеличению содержания мелких фракций размером менее 0,1 мм, при этом повышение интенсивности и длительности обработки ведет к интенсификации формирования мелких частиц (рисунки 3-4).

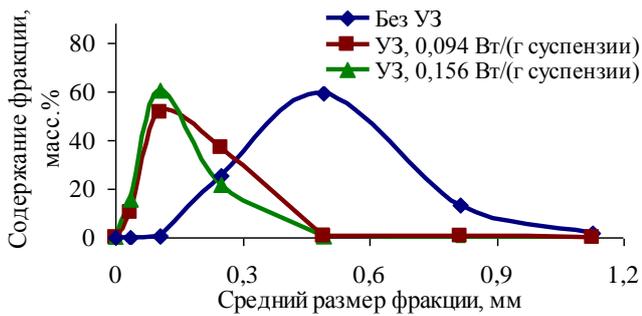


Рисунок 3 – ДКР частиц KCl при политермической кристаллизации с использованием УЗ обработки частотой 22 кГц различной интенсивности в непрерывном режиме

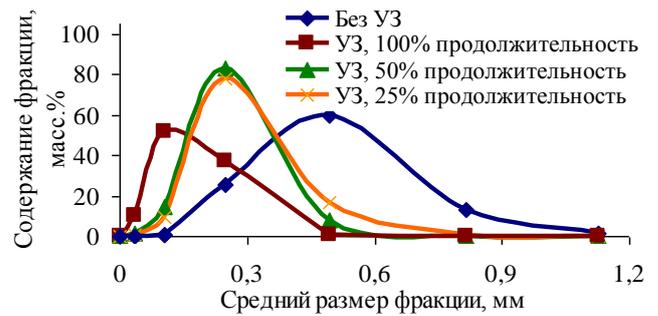


Рисунок 4 – ДКР частиц KCl при политермической кристаллизации с использованием импульсной УЗ обработки частотой 22 кГц и интенсивностью 0,094 Вт/(г суспензии)

На основании проведенных исследований установлены возможности регулирования гранулометрического состава продукта KCl путем УЗ обработки суспензии, получаемой после ВКУ, и суспензии, получаемой на стадии кристаллизации. Установлено, что эффективность диспергации частиц KCl на стадии кристаллизации существенно выше, чем суспензии, полученной после кристаллизации. Это объясняется тем, что воздействие УЗ обработки на стадии кристаллизации существенно ускоряет процесс зародышеобразования и формирование частиц KCl происходит на большем количестве растущих зародышей.

Представлены результаты лабораторных исследований процесса перекристаллизации путем ТЦО суспензии KCl различной дисперсности. Процесс ТЦО проводили путем нагрева и охлаждения суспензии KCl по режимам: 25-45-25, 25-55-25, 25-65-25 и 25-75-25°C со скоростью 2°C/мин, при различных соотношениях фаз Ж/Т от 1 до 20.

Приведенные кривые на рисунке 5 свидетельствуют о том, что ТЦО повышает размеры частиц KCl более чем в 2 раза. Наибольшее укрупнение кристаллов хлорида калия происходит при амплитуде колебания температуры 50°C.

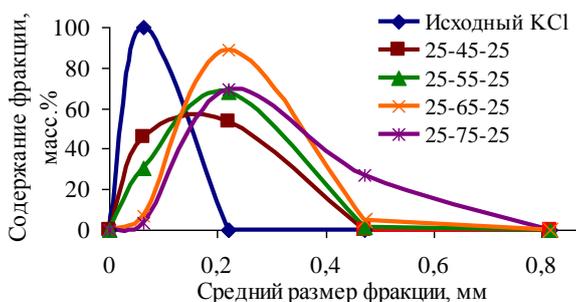


Рисунок 5 – ДКР частиц KCl после ТЦО (размер исходного KCl менее 0,125 мм, соотношение фаз Ж/Т = 10/1)

На основе полученных данных, выбран режим ТЦО с амплитудой колебания температуры 50°C. Теоретический анализ процесса ТЦО показал, что при нагревании суспензии на 50°C и соотношении фаз Ж/Т исходной суспензии равном 11,28 происходит полное растворение KCl. Одновременно с растворением хлорида калия при нагревании происходит высаливание NaCl. При соотношении фаз Ж/Т меньше 11,28 после нагревания на 50°C состав жидкой фазы будет соответствовать эвтоническому раствору, а твердая фаза содержать KCl и NaCl. При значении

Ж/Т больше 11,28 после нагревания получившийся раствор станет насыщенным по NaCl и недонасыщенным по KCl, а твердая фаза будет состоять только из NaCl (рисунок 6).

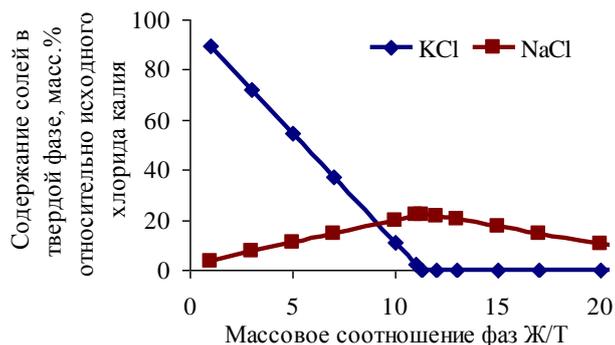


Рисунок 6 – Влияние соотношения Ж/Т на теоретическое содержание солей в твердой фазе после нагревания суспензии на 50°C

содержание пылевидных фракций достигается при исходном соотношении фаз Ж/Т равном 13 (рисунки 7-8).

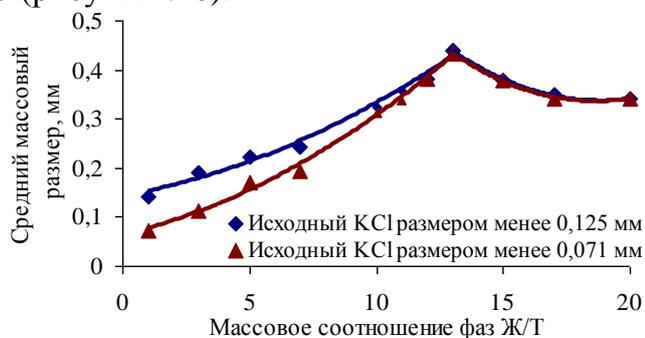


Рисунок 7 – Влияние соотношения фаз Ж/Т и дисперсности исходных кристаллов на средний размер KCl после ТЦО с диапазоном колебания температуры 50°C

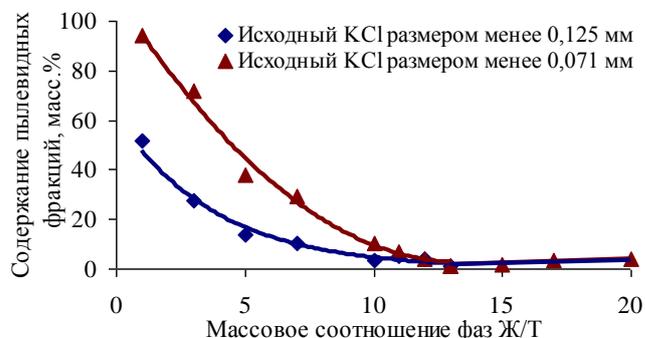


Рисунок 8 – Влияние соотношения фаз Ж/Т и дисперсности исходных кристаллов на содержание пылевидных фракций KCl после ТЦО с диапазоном колебания температуры 50°C

Процесс перекристаллизации при охлаждении суспензии KCl сопровождается первичным и вторичным зародышеобразованием, ростом кристаллов, агломерацией, истиранием при перемешивании. Преобладающие процессы, протекающие в суспензии, определяются по изменению размеров, содержанию и количеству частиц, регистрируемых в различные промежутки времени (рисунки 9-10).

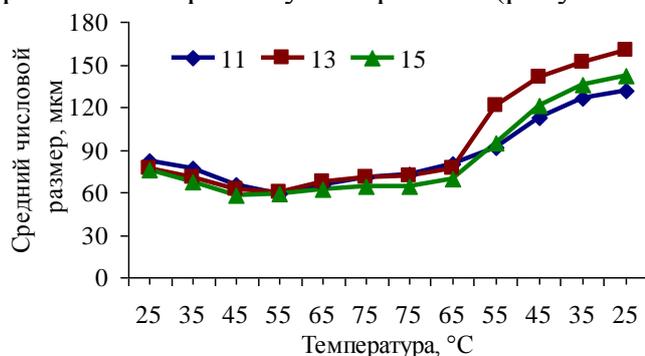


Рисунок 9 – Изменение среднего числового размера частиц в процессе ТЦО суспензии KCl с размером исходных частиц менее 0,125 мм

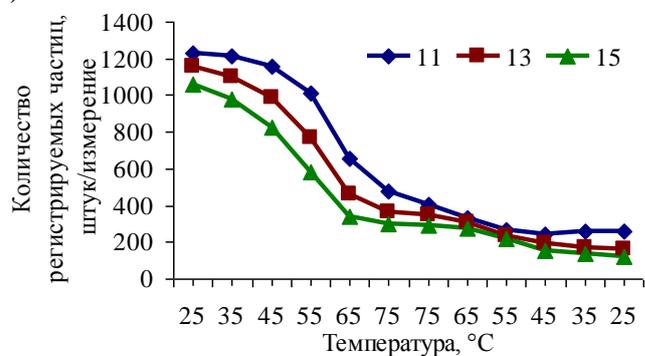


Рисунок 10 – Изменение количества регистрируемых частиц в процессе ТЦО суспензии KCl с размером исходных частиц менее 0,125 мм

Из рисунка 10 видно, что на начальном этапе ТЦО (25-55°C) происходит уменьшение

размеров частиц за счет растворения кристаллов KCl, а в интервале температур 55-75°C наблюдается рост размера частиц, что связано с растворением мелких частиц хлорида калия и ростом частиц высаливаемого хлорида натрия. На этапе охлаждения раствора наблюдается латентный период (75-65°C) и последующий экспоненциальный рост размеров частиц до размеров порядка 130-160 мкм. При этом наибольший рост частиц наблюдается при Ж/Т равном 13. Уменьшение количества частиц на стадии охлаждения суспензии (рисунок 10) объясняется переходом NaCl в жидкую фазу, а также эффектом Оствальдовского созревания. По данным фотомикроскопического анализа выявлено, что при всех значениях Ж/Т большая часть кристаллов представлена в виде агломератов, размеры которых зависят от исходного соотношения фаз (рисунок 11).

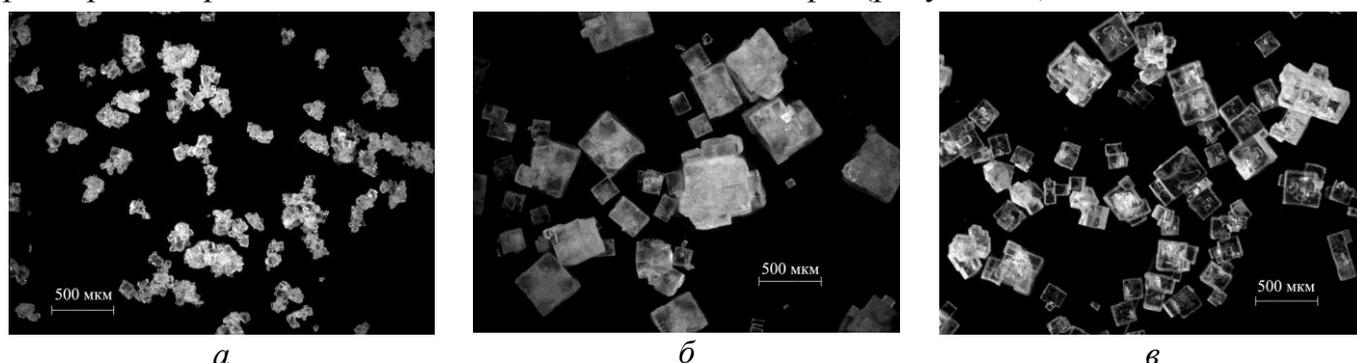


Рисунок 11 – Микрофотографии кристаллов KCl после ТЦО частиц размером менее 0,125 мм при колебании температуры 25-75-25°C и различном массовом соотношении фаз Ж/Т: а – 3, б – 13, в – 20 (увеличение 50 крат)

При Ж/Т равном 3 агломераты состоят из большого количества частиц малого размера. При соотношении Ж/Т от 13 до 20 агломераты состоят из крупных блоков, имеющих форму близкую к кубической.

Проведены исследования влияния введения острого пара на изменение грансостава KCl, получаемой после ВКУ (таблица 1).

Таблица 1 – Средний размер и содержание пылевидных фракций KCl с размером менее 0,140 мм при обработке суспензии острым паром с температурой 105°C

Расход пара в пересчете на конденсат, г на 1000 г жидкой фазы	Содержание фракции с размером менее 0,140 мм, масс. %	Средний массовый размер кристаллов, мм
Без обработки	23,11	0,28
16,2	9,31	0,38
48,7	5,69	0,40
81,1	9,90	0,38
113,6	12,01	0,36

При обработке суспензии острым паром происходит разогрев и разбавление суспензии, что приводит к частичному растворению KCl. Согласно эффекту Оствальда, в первую очередь происходит растворение мелких частиц. При фильтрации под вакуумом происходит охлаждение суспензии, сопровождающееся кристаллизацией KCl на оставшихся в суспензии кристаллах. Установлено количество пара подаваемого в суспензию (48,7 г на 1000 г жидкой фазы в суспензии), обеспечивающее наибольшее снижение в кристаллизате мелкой фракции KCl.

**В главе 4** представлены технологические решения и результаты опытно-промышленных испытаний способа снижения содержания пылевидных фракций в хлориде калия, содержащем 98,2 масс. % основного вещества. На рисунке 12 представлена принципиальная технологическая схема стадии сгущения кристаллизата при производстве KCl на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий». Суспензия кристаллизата после ВКУ поступает в бак-гидрозатор (231), откуда насосами (270-2,3,4) подается в пульподелитель (232), распределяется по сгустителям типа «Брандес» (233-1,2). Слив сгустителей типа «Брандес» поступает в отстойник типа «Дорр» (236). Разгрузка сгустителей типа «Брандес» и

отстойника типа «Дорр» поступает в сборник (234). Из сборника насосами (235-1,2) сгущенная суспензия кристаллизата поступает на фильтрацию. Фильтрация КСl осуществляется на центрифугах и ленточных вакуум-фильтрах. Для снижения содержания пылевидных фракций проводили обработку суспензии острым паром в сборнике (234). Расход пара составлял 2,5 т/час при производительности 140 т/час по готовому продукту. Температура водяного пара составляла +200°С при давлении 0,8 МПа.

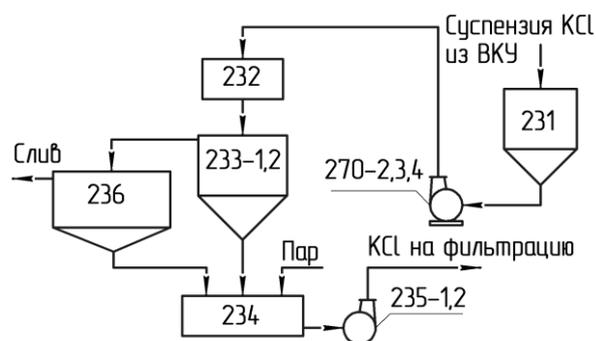


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема обработки суспензии КСl острым паром на стадии сгущения кристаллизата при производстве КСl на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»: 231 – бак-гидрозатвор; 270-2,3,4 и 235-1,2 – насос; 232 – пульподелитель; 233-1,2 – сгуститель типа «Брандес»; 236 – отстойник типа «Дорр»; 234 – сборник

Подачу острого пара осуществляли через металлическую трубу, погруженную в суспензию перед насосом для перекачки суспензии на стадию фильтрации. ОПИ проводили в зимний и весенний периоды. Содержание пылевидных фракций с размером менее 0,1 мм в контрольном режиме в зимний период составляет 22,5 масс.%, в весенний – 12,7 масс.%. В результате обработки суспензии кристаллизата КСl острым паром содержание пылевидных фракций в продукте после сушки в зимний период снижается на 6,0 масс.% и на 4,1 масс.% – в весенний. Вследствие уменьшения содержания пылевидных фракций происходит снижение влажности хлорида калия после фильтрации на 0,4 масс.% в зимний период, и на 0,1 масс.% – в весенний. Содержание NaCl в продукте после стадии сушки снижается в зимний период на 0,28 масс.%, в весенний на 0,20 масс.%.

**В главе 5** приведены результаты исследований причин изменения дисперсного состава аминированного КСl при хранении на складе готовой продукции и закономерности процесса деградации антислеживателя ЖСК на стадии обработки готового продукта. В результате хранения на складе в течение 3-х суток обработанного плавом амина хлорида калия с содержанием основного вещества 98,2% в продукте возрастает содержание пылевидных фракций КСl (таблица 2).

Таблица 2 – Гранулометрический состав хлорида калия 98,2%, обработанного плавом амина, и после его хранения на складе (данные ПАО «Уралкалий»)

Вид продукта КСl	Размер фракции, мм						Средний размер, мм
	+1,0	-1,0 +0,63	-0,63 +0,4	-0,4 +0,2	-0,2 +0,1	-0,1	
Продукт до обработки аминами	0,20	0,49	8,08	46,30	37,44	7,49	0,25
Аминированный продукт (до хранения)	0,30	0,40	5,78	44,57	39,88	9,07	0,23
Аминированный продукт (после хранения на складе)	0,10	0,20	3,18	33,83	46,67	16,02	0,20

Аминированный продукт после хранения на складе содержит на 7 масс.% больше пылевидной фракции с размером менее 0,1 мм. Экспериментально установлено, что причиной разрушения агломератов кристаллов КСl при хранении под нагрузкой является расклинивающий эффект (эффект Ребиндера). Данный эффект возникает при адсорбции на поверхности хлорида калия амина, наносимого на продукт в виде плава. При этом разрушению подвергаются в основном агрегаты кристаллов КСl фракций с размером более 0,315 мм. Проведены лабораторные исследования влияния вида антислеживателя с расходом 100 и 300 г/т продукта на изменение содержания фракции с размером менее 0,315 мм в продукте КСl при хранении в течение 24 часов под нагрузкой. Результаты

изменения содержания фракции с размером менее 0,315 мм представлены на диаграмме (рисунок 13), из анализа которой следует, что наибольшее разрушение агломератов наблюдается при использовании плава амина марки «Flotigam S», а наименьшее – при использовании раствора солянокислого стеариламина с концентрацией 0,8 масс.% и водного раствора ЖСК с концентрацией 2 масс.%.

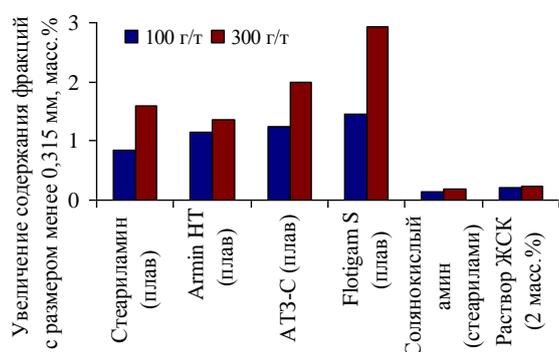
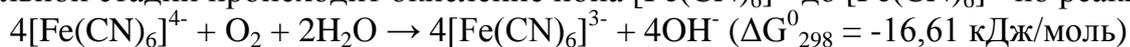


Рисунок 13 – Увеличение содержания фракций с размерами менее 0,315 мм после обработки КСІ антислеживателями и хранения под нагрузкой в течение 24 часов в лабораторных условиях

на начальной стадии происходит окисление иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  до  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  по реакции:



Ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  через промежуточные реакции переходит в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

В кислых средах ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  разлагается с образованием синильной кислоты.

Для установления влияния температуры на процесс деградации ЖСК проведены исследования, суть которых состояла в обработке галургического КСІ антислеживателем ЖСК с последующей обработкой продукта при различных температурах (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание ЖСК в хлориде калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после обработки при различных температурах и содержании ЖСК в растворе антислеживателя

№	Содержание ЖСК в растворе антислеживателя, масс. %	Температура обработки, °С	Содержание ЖСК в продукте КСІ, г/т	Потери ЖСК, %
1	2	25	74	-
2	2	60	57	22,97
3	2	80	59	20,27
4	2	120	54	27,02
5	5	25	162	-
6	5	60	100	38,27
7	5	80	98	39,50
8	5	120	110	32,10
9	10	25	306	-
10	10	60	171	44,12
11	10	80	163	46,73
12	10	120	171	44,12

Другим видом антислеживателя, используемым в промышленности для обработки КСІ является ЖСК. Использование данного вида антислеживателя имеет свои недостатки. По данным замеров лабораторией ПАО «Уралкалий» после обработки галургического КСІ антислеживателем ЖСК и хранения продукта на складе происходит снижение содержания ЖСК на 20%. С целью выявления причин деградации ЖСК проведены теоретический анализ и термодинамические расчеты химических реакций, которые могут протекать в водном растворе антислеживателя. На основании анализа сделано заключение, что в присутствии кислорода воздуха (растворенного и контактирующего с поверхностью раствора) на

С увеличением температуры потери ЖСК в продукте существенно возрастают и составляют: до 27% при использовании раствора ЖСК с концентрацией 2%; до 39,5% при использовании раствора ЖСК с концентрацией 5%; до 46,7% при использовании раствора ЖСК с концентрацией 10%.

С увеличением температуры термодинамическая вероятность протекания основных реакций возрастает, что приводит к увеличению выхода  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  в водных растворах при взаимодействии с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , содержащимися в хлориде калия и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя, образует нерастворимые соединения. Образование нерастворимых соединений снижает эффективность работы антислеживателя. В результате анализа установлено, что

для снижения деградации ЖСК в водном растворе, необходимо обеспечивать щелочную среду. Для этого в раствор антислеживателя необходимо добавлять кальцинированную соду.

Проведены исследования, направленные на снижение эффекта деградации ЖСК за счет введения в раствор антислеживателя добавки карбамида и продолжительности хранения раствора антислеживателя на деградацию ЖСК. Добавка карбамида вводилась в раствор антислеживателя с частичным замещением кальцинированной соды в количестве до 2 масс. % (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание ЖСК на хлориде калия после нанесения раствора антислеживателя (с различным содержанием карбамида и продолжительности хранения раствора) при различной температуре обрабатываемого продукта

Концентрация карбамида в растворе антислеживателя, масс. %	Продолжительность хранения раствора антислеживателя	Содержание ЖСК (масс. %) на КСl при нанесении раствора антислеживателя с различной температурой соли (°C)			
		25	60	80	100
Без карбамида	Свежеприготовленный	0,0067	0,0063	0,0061	0,0061
	4 суток	0,0063	0,0059	0,0059	0,0057
	10 суток	0,0061	0,0056	0,0053	0,0050
0,2	Свежеприготовленный	0,0074	0,0072	0,0071	0,0070
	4 суток	0,0072	0,0071	0,0066	0,0064
	10 суток	0,0071	0,0069	0,0063	0,0061
0,5	Свежеприготовленный	0,0070	0,0065	0,0064	0,0063
	4 суток	0,0070	0,0057	0,0055	0,0053
	10 суток	0,0069	0,0055	0,0051	0,0049
2,0	Свежеприготовленный	0,0069	0,0064	0,0063	0,0059
	4 суток	0,0060	0,0059	0,0050	0,0047
	10 суток	0,0058	0,0048	0,0044	0,0042

Полученные результаты показывают, что добавка карбамида в раствор антислеживателя в количестве до 0,5 масс. % позволяет снизить эффект деградации ЖСК на КСl. При этом положительным эффектом является уменьшение гигроскопичности продукта на 2,5%.

Другой сложностью при использования антислеживателя с ЖСК является изменение цветности продукта КСl. На рисунке 14 представлены фотографии внешнего вида КСl, возвращенного потребителем, который имеет светло-синий оттенок.

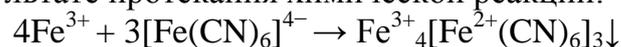


а

б

Рисунок 14 – Внешний вид КСl: а – необработанный антислеживателем КСl БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий», б – КСl, изменивший цвет и возвращенный предприятию потребителем

Синий окрас является характерным для соединения  $Fe^{3+}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3$  «берлинской лазури», являющегося нерастворимым соединением, которое образуется в результате протекания химической реакции:



В лабораторных условиях установлено, что причиной изменения окраски хлористого калия, обработанного антислеживателем с ЖСК, с белой на светло-синюю может быть внешнее воздействие на продукт КСl кислой среды, а также повышенное содержание иона  $Fe^{3+}$  в КСl и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя.

Образование «берлинской лазури» на поверхности кристаллов КСl приводит не только к изменению окраски, но и повышению гигроскопичности продукта. При

содержании железа в продукте равном 0,045 масс.% гигроскопичность КСl увеличивается на 12%, в сравнении с продуктом, не содержащим примеси железа.

Разработаны рекомендации для ПАО «Уралкалий», позволяющие снизить степень деградации ЖСК, что обеспечит предотвращение слеживаемости галургического продукта КСl и сохранение товарных характеристик продукта КСl при транспортировке и хранении:

- осуществлять контроль температура КСl при нанесении антислеживателя, которая не должна превышать 60°C;
- осуществлять контроль содержания железа в получаемом продукте КСl, для исключения изменения окраски продукта;
- вводить в состав раствора антислеживателя стабилизирующую добавку (карбамид) в количестве до 0,5 масс.%.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Выявлены возможности регулирования гранулометрического состава КСl, получаемого при политермической кристаллизации за счет ультразвукового воздействия на суспензию КСl. Установлено, что при ультразвуковой обработке суспензии КСl происходит диспергация кристаллов, эффективность которой возрастает с повышением интенсивности до 0,313 Вт/(г суспензии) и длительности до 8 минут. Установлена математическая зависимость, позволяющая регулировать дисперсность КСl путем изменения режимов ультразвуковой обработки. Показано, что на начальном этапе обработки происходит отщепление мелких частиц с поверхности кристалла и незначительное изменение его размера. Затем за счет проникновения кавитационных пузырей внутрь кристалла наблюдается расщепление кристаллитов КСl на крупные частицы, размер которых при дальнейшей обработке снижается. Выявлено, что эффективность диспергации частиц КСl на стадии кристаллизации существенно выше, чем полученной суспензии после кристаллизации, что обусловлено интенсификацией процесса зародышеобразования.

2. Разработаны лабораторная установка и методика для исследования процессов растворения и кристаллизации КСl с программируемыми температурными режимами, включающая зондовую систему видеомикроскопии «Mettler Toledo PVM Lasentec V819», и методика исследования, позволяющие изучать динамику процесса с регистрацией числа, формы и размера частиц хлорида калия.

3. Разработаны физико-химические основы процесса температурно-циклового обработки суспензии КСl с получением укрупненного продукта с пониженным содержанием пылевидных фракций. Выявлены особенности протекания процесса перекристаллизации КСl в системе КСl-NaCl-H<sub>2</sub>O при температурно-циклового обработки суспензии КСl различной дисперсности путем нагрева и охлаждения суспензии по режимам: 25-45-25, 25-55-25, 25-65-25 и 25-75-25°C со скоростью 2°C/мин, при различных соотношениях фаз Ж/Т от 1 до 20. Установлено, что повышение амплитуды температурных колебаний до 50°C, увеличение размеров частиц исходного КСl приводит к снижению содержания пылевидных фракций в продукте и увеличению среднего размеров кристаллов до 0,44 мм при соотношении Ж/Т = 13. Установлено оптимальное количество подаваемого в суспензию острого пара.

4. Проведены опытно-промышленные испытания на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» технологии получения галургического КСl с низким содержанием пылевидных фракций. В результате обработки суспензии кристаллизата КСl после стадии сгущения острым паром (температура 200°C, давление 0,8 МПа) с расходом 2,5 т/час при производительности 140 т/час по готовому продукту содержание пылевидной фракции в продукте уменьшается на 4,1-6,0 масс.%, снижается содержание NaCl на 0,20-0,28 масс.% и влажность хлорида калия – на 0,10-0,40 масс.%.

5. Установлено, что причиной повышения содержания пылевидных фракций КСl при хранении аминированного продукта на складе является расклинивающий эффект (эффект Ребиндера), возникающий при адсорбции первичных аминов, наносимых на продукт в виде плава. При этом разрушению подвергаются в основном агрегаты кристаллов КСl фракции с размером более 0,315 мм. В качестве антислеживателей исследованы раствор солянокислого стеариламина с концентрацией 0,8 масс.% и водный раствор железистосинеродистого калия с концентрацией 2 масс.%, разработаны рекомендации для снижения расклинивающего эффекта.

6. Исследованы причины деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, приводящие к повышению гигроскопичности продукта КСl. Установлено, что в результате протекания реакций окисления и гидролиза с повышением температуры продукта после стадии сушки с 60 до 120°C потери железистосинеродистого калия в продукте существенно возрастают и составляют до 27%. С использованием теоретического анализа и термодинамических расчетов выявлено, что  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  взаимодействует с примесями ионов магния, кальция, железа, адсорбированных на частицах готового продукта, с образованием малорастворимых соединений, что приводит к потерям и снижению эффективности железистосинеродистого калия. Разработан состав раствора антислеживателя, понижающий деградацию железистосинеродистого калия. Установлено, что причиной изменения окраски хлористого калия, обработанного антислеживателем на основе железистосинеродистого калия, является внешнее воздействие на продукт КСl кислой среды, а также повышенное содержание иона  $\text{Fe}^{3+}$  в продукте и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя. Разработаны рекомендации, позволяющие снизить степень деградации железистосинеродистого калия, что обеспечит предотвращение слеживаемости галургического продукта КСl и сохранение товарных характеристик продукта при транспортировке и хранении.

### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ и международных изданиях

1. **Кузьминых, К.Г.** Исследование процесса перекристаллизации хлорида калия под действием ультразвуковой обработки в изотермических условиях / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев, Е.О. Кузина** // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 61-66. (ВАК)

2. **Кузьминых, К.Г.** Влияние параметров ультразвуковой обработки на процесс измельчения галургического хлорида калия / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев** // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 324, № 2. – С. 132-136. (ВАК)

3. **Кузьминых, К.Г.** Формирование гранулометрического состава хлорида калия в результате температурно-цикловой обработки пылевидных фракций / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов** // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 5. – С. 7-15. (ВАК)

4. Пойлов, В.З. Деградация ферроцианида калия, используемого в качестве антислеживателя / В.З. Пойлов, **К.Г. Кузьминых, С.Н. Титков, С.Н. Алиферова** // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 8. – С. 45-52. (ВАК, Web of Science, Scopus)

5. **Кузьминых, К.Г.** Влияние параметров ультразвуковой обработки на формирование гранулометрического состава хлорида калия при политермической кристаллизации / **К.Г. Кузьминых** // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 4 (56). – С. 53-58. (ВАК, K2)

6. **Кузьминых, К.Г.** Выявление и устранение причин ухудшения показателей качества хлорида калия, получаемого по галургической технологии / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов** // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 4 (56). – С. 59-68. (ВАК, К2)

#### **Патенты**

7. Патент 2552459 (Россия) Способ получения хлорида калия. В.З. Пойлов, **К.Г. Кузьминых**, О.К. Косвинцев. Бюл. №16, 10.06.2015.

8. Патент 2779661 (Россия) Способ получения хлористого калия из сильвинитовой руды. В.З. Пойлов, **К.Г. Кузьминых**, С.Н. Алиферова. Бюл. №26, 12.09.2022.

#### **Статьи и материалы в прочих изданиях**

9. **Кузьминых, К.Г.** Исследования процесса перекристаллизации полидисперсного хлорида калия / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев, Е.О. Кузина** // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – № 12. – С. 40-47.

10. **Кузьминых, К.Г.** Влияние ультразвуковой обработки на гранулометрический состав галургического хлорида калия / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев** // Рудник будущего. – 2011. – № 4. – С. 18-20.

11. **Кузьминых, К.Г.** Исследование процесса температурной обработки суспензии пылевидных фракций хлорида калия / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов** // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – №2. – С. 62-73.

12. **Кузьминых, К.Г.** Термообработка суспензии галургического хлорида калия различной дисперсности / **К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов** // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – №1. – С. 103-113.