

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

Кузьминых Константин Геннадьевич

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Пойлов Владимир Зотович

Пермь – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОБЗОР НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. АНАЛИЗ СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ ТОВАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ.....	12
1.1 Закономерности протекания процесса массовой кристаллизации.....	15
1.2 Методы кристаллизации хлорида калия в промышленности.....	31
1.3 Способы снижения размеров крупнокристаллического хлорида калия, получаемого на РВКУ.....	35
1.4 Способы снижения содержания пылевидных фракций в хлориде калия, получаемого на ВКУ.....	39
1.5 Антислеживатели, применяемые для обработки галургического хлорида калия.....	42
1.6 Обоснование цели и задач исследования.....	47
2 ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА ПОЛУЧАЕМОГО ПРОДУКТА.....	48
2.1 Характеристики материалов.....	48
2.2 Методики проведения лабораторных исследований.....	50
2.3 Методики исследования характеристик хлорида калия.....	62
3 ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА УЗ ОБРАБОТКИ И ТЕМПЕРАТУРНО- ЦИКЛОВОЙ ОБРАБОТКИ СУСПЕНЗИИ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХЛОРИДА КАЛИЯ.....	70
3.1 Исследование влияния УЗ обработки на гранулометрический состав хлорида калия в процессе политермической кристаллизации.....	71
3.2 Исследование влияния режимов УЗ обработки суспензии хлорида калия на гранулометрический состав продукта	73

3.3 Основные выводы по результатам исследования влияния ультразвуковой обработки на процесс политермической кристаллизации хлорида калия и диспергации суспензии хлорида калия.....	86
3.4 Разработка способов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия.....	87
3.5 Теоретический анализ процесса перекристаллизации с использованием температурно-цикловой обработки суспензии галургического хлорида калия.....	88
3.6 Результаты исследований температурно-цикловой обработки суспензии пылевидных фракций галургического КС1 СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».....	92
3.7 Исследования эффективности способов обработки суспензии хлорида калия острым паром и горячей водой с целью снижения содержания пылевидных фракций.....	104
3.8 Основные выводы по результатам исследования способов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия.....	109
4. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ СПОСОБА УЛУЧШЕНИЯ ТОВАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЛОРИДА КАЛИЯ.....	112
4.1 Технические решения для улучшения товарных характеристик хлорида калия.....	112
4.2 Результаты опытно-промышленных испытаний на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».....	116
4.3 Анализ результатов опытно-промышленных испытаний на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».....	128
4.4 Выводы и рекомендации по результатам опытно-промышленных испытаний способа улучшения товарных характеристик хлорида калия.....	131

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА АМИНИРОВАННОГО ПРОДУКТА ПРИ ХРАНЕНИИ НА СКЛАДЕ И ПРОЦЕССА ДЕГРАДАЦИИ АНТИСЛЕЖИВАТЕЛЯ ЖСК НА СТАДИИ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ.....	132
5.1 Исследование изменения гранулометрического состава аминированного продукта КСІ при хранении на складе.....	132
5.2 Исследование деградации антислеживателя ЖСК на стадии обработки готового продукта.....	136
5.2.1 Анализ литературных данных о возможных причинах деградации ЖСК на стадии обработки хлористого калия.....	136
5.2.2 Исследование реагентов, используемых для приготовления раствора антислеживателя на основе ЖСК.....	144
5.2.3 Влияние температуры на процесс деградации ЖСК.....	149
5.2.4 Влияние добавки карбамида в раствор антислеживателя на процесс деградации ЖСК.....	154
5.2.5 Исследование изменения цветности хлорида калия при использовании раствора антислеживателя на основе ЖСК.....	157
5.3 Выводы и рекомендации.....	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	175
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	178
Приложение.....	190

ВВЕДЕНИЕ

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 КСl.

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 КСl.

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 КСl 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 КСl на 7% в результате расклинивающего эффекта, возникающего при адсорбции расплава первичных аминов на гранях кристаллитов КСl, сформированных на стадии вакуум-кристаллизации. Разработаны рекомендации по замене антислеживателя плава

амин 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, деградации антислеживателя, анализа товарных характеристик кристаллического продукта KCl с использованием оптической и электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного методов анализа, зондовой системы видеомикроскопии. Используемые 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 КСІ при хранении на складе и результаты исследований влияния типа антислеживателя на снижение содержания мелких фракций в продукте после хранения на складе;

- причины и закономерности деградации 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, индексированных 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.

1 ОБЗОР НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. АНАЛИЗ СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ ТОВАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ

Основным видом продукции калийной промышленности является хлористый калий. К хлористому калию предъявляются следующие основные требования: содержание основного вещества, массовая доля воды, гранулометрический состав, рассыпчатость, внешний вид (цвет продукта) [1, 2].

На территории России основным месторождением калийных солей является Верхнекамское, состоящее из пластов сильвинита и карналлита [3]. Хлорид калия на данном месторождении в основном получают из сильвинита, представляющего собой механическую смесь хлоридов калия и натрия. Добыча калийных руд производится из пласта пестрых сильвинитов, содержащих в среднем 23-30% KCl, 65-75% NaCl, 0,5-3% нерастворимых глинистых веществ [4].

В промышленности хлорид калия из сильвинита получают двумя основными способами: флотационным и галургическим. На долю флотационного способа производства приходится примерно 80% от вырабатываемого хлорида калия, а галургического – примерно 20% [3].

Галургический способ получения хлорида калия из сильвинита основан на различной температурной зависимости растворимости KCl и NaCl в воде. В водных растворах эвтонического состава с повышением температуры от 25°C до 100°C содержание KCl возрастает, а NaCl практически не изменяется. Поэтому при охлаждении эвтонического горячего раствора из него будет кристаллизоваться хлорид калия.

Технология галургического хлорида калия включает следующие основные стадии:

1. Дробление сильвинитовой руды.
2. Выщелачивание хлорида калия из сильвинитовой руды горячим растворяющим щелоком, образующимся после стадий кристаллизации, сгущения

и фильтрации хлорида калия; хлорид натрия почти полностью остается в твердой фазе и является отходом данной технологии.

3. Отделение твердого галитового отвала от раствора и его промывка с целью уменьшения потерь KCl.

4. Выделение из горячего насыщенного щелока твердых примесей солевого и глинистых шламов. Противоточная промывка глинистого шлама горячей водой для уменьшения потерь хлорида калия.

5. Адиабатическая кристаллизация KCl с рекуперацией тепла для нагревания растворяющего щелока.

6. Отделение кристаллов от маточного раствора методом сгущения и фильтрации пульпы.

7. Сушка кристаллов хлорида калия. Обработка хлорида калия реагентами в целях уменьшения слеживаемости.

8. Нагрев маточного раствора, возвращаемого на выщелачивание.

9. Удаление, складирование или утилизация отходов (галитового отвала и глинистого шлама).

Данная принципиальная схема лежит в основе производства хлорида калия из любых сильвинитовых руд галургическим способом. Метод позволяет использовать руды сложного состава с примесью глинистых и магниевых соединений, переработка которых флотацией дает загрязненный продукт [2].

Галургический метод имеет следующие преимущества перед флотационным:

- более высокое содержание основного вещества в продукте (до 98,2% KCl);
- более высокая степень извлечения KCl из сильвинитовой руды (90-92%);
- возможность комплексной переработки сырья и отходов производства (производство пищевой или технической поваренной соли, а также извлечение брома и некоторых редких металлов, например, лития, рубидия и цезия).

Хлорид калия используется в качестве сырья при производстве следующих веществ:

- сульфата калия конверсионным методом (взаимодействие хлорида калия с соединениями, содержащими сульфат-ион (используется серная кислота или соли серной кислоты));
- карбоната калия магниальным способом (карбонизация под давлением суспензии активного карбоната магния в растворе хлорида калия);
- гидрокарбоната калия триметиламиновым методом (обработка диоксидом углерода смеси растворов хлорида калия и триметиламина);
- нитрата калия прямым методом (взаимодействие хлорида калия и азотной кислоты);
- нитрата калия конверсионным методом (взаимодействие в растворе хлорида калия и нитрата натрия);
- дигидрофосфата калия в результате протекания двухстадийного процесса взаимодействия хлорида калия, фосфорита и серной кислоты;
- фосфата калия разложением хлорида калия термической или экстракционной фосфорной кислотой;
- гидроксида калия электролизом водного раствора хлорида калия [5].

Так же хлорид калия используется при производстве заменителей кожи, синтетического каучука, хлебопекарных и кормовых дрожжей, лечебно-профилактической соли [1]. Хлорид калия применяется в качестве проходного оптического элемента для мощных технологических CO₂-лазерных систем [6]. Возможно использование хлорида калия при слабокислом гальваническом цинковании из электролитов [7].

В зависимости от области использования хлорида калия к нему предъявляются определенные требования. Галургическая технология обеспечивает необходимую чистоту продукта (до 98,2 масс.% основного вещества). Размер кристаллов хлорида калия определяется условиями кристаллизации.

Как известно процесс кристаллизации состоит из стадий образования кристаллических зародышей и их роста [8]. Размер кристаллов зависит как от процесса зародышеобразования, так и от процесса их роста, точнее от

соотношения скоростей данных процессов. На размер кристаллов хлорида калия влияют условия его кристаллизации. Факторами, определяющими скорость как зародышеобразования, так и их роста являются: природа вещества, степень пересыщения раствора, температура, гидродинамический режим, наличие в растворе примесей (растворимых и нерастворимых), наличие в растворе готовых кристаллов данного вещества, наличия внешних воздействий (магнитное поле, электрическое поле, радиоактивное излучение и другие).

1.1 Закономерности протекания процесса массовой кристаллизации

Первичное зародышеобразование

С термодинамической точки зрения самопроизвольное образование частиц твердой фазы в растворе может происходить только в случае уменьшения общей энергии системы. Процессы образования новой фазы происходят в метастабильных системах, отличающихся от равновесного состояния. Причиной задержки фазового превращения является то, что процесс кристаллизации является не только объемным, но и определяется свойствами границы раздела фаз. Изменение свободной энергии при образовании зародыша можно определить согласно уравнению [9]:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{деф} \quad (1.1)$$

где ΔG_V – объемная составляющая; ΔG_S – поверхностная составляющая; $\Delta G_{деф}$ – составляющая, связанная с энергией упругой деформации при структурном изменении.

Изменение свободной энергии объемной составляющей при образовании одного моля твердой фазы из раствора определяется уравнением:

$$\Delta G_V = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) = -R \cdot T \cdot \ln S \quad (1.2)$$

где a – активность растворенного вещества; a_0 – активность растворенного вещества в состоянии равновесия с макроскопическим кристаллом; S – абсолютное пересыщение, определяемое отношением текущей концентрации

растворенного вещества к равновесной; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Для зародыша сферической формы уравнение представляется в виде:

$$\Delta G(r) = -\frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V_M} \cdot R \cdot T \cdot \ln(S) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (1.3)$$

где r – радиус зародыша; V_M – молярный объем твердой фазы; σ – удельная свободная поверхностная энергия.

При уровне абсолютного пересыщения меньше единицы $\Delta G(r)$ имеет положительный знак, самопроизвольное зародышеобразование не происходит. При уровне абсолютного пересыщения больше единицы зависимость $\Delta G(r)$ имеет экстремум, соответствующий критическому размеру зародыша. Максимум $\Delta G(r)$ является энергией активации зародышеобразования. Зародыши, имеющие размер больше критического, обладают способностью дальнейшего роста. Такие зародыши называют «стабильные зародыши». Критический размер зародыша можно определить с использованием уравнения [9]:

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma}{R \cdot T \cdot \ln S} \quad (1.4)$$

Изменение критической свободной энергии определяется уравнением:

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot V_M^2}{3 \cdot (R \cdot T \cdot \ln S)^2} \quad (1.5)$$

Пересыщенные растворы способны в течение некоторого временного интервала сохраняться без образования кристаллических зародышей. Продолжительность данного периода кристаллизации, который называется латентным, может колебаться в широких диапазонах. Она зависит от нескольких факторов – природы растворенного вещества и растворителя, величины пересыщения, наличия в растворе примесей (растворимых и нерастворимых), внешних воздействий и других. Освальдом, Майерсом, Амслером и другими авторами выделяются две зоны области пересыщения – метастабильная и лабильная [8]. В метастабильной зоне вероятность спонтанной кристаллизации в течение определенного временного интервала ничтожно малая, а в лабильной – очень высокая.

Влияние степени пересыщения раствора на скорость зародышеобразования можно описать уравнением, предложенным Чепелевецким [8]:

$$I = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{K_2 \cdot \mu^2}{T^3 \cdot \lg^2(C/C_0)}\right) \quad (1.6)$$

где I – число равновесных зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема; K_1 и K_2 – эмпирические коэффициенты; μ – вязкость раствора; C/C_0 – степень пересыщения.

Френкель предложил следующее уравнение для определения скорости зародышеобразования [8]:

$$I = K'' \cdot \exp\left(-\frac{U}{k \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{A}{k \cdot T}\right) \quad (1.7)$$

где K'' – эмпирический коэффициент; U – энергия активации, зависящая от вязкости растворителя или коэффициента диффузии; A – работа образования зародыша; k – постоянная Больцмана.

Ввиду сложности уравнений (1.1), (1.2), а так же уравнений предлагаемыми другими авторами, на практике используется более простое выражение [8]:

$$I = K'' \cdot (C - C_0)^m \quad (1.8)$$

где K'' и m – постоянные, зависящие от физико-химических свойств растворенного вещества и растворителя.

Согласно уравнениям (1.6) и (1.7) при увеличении температуры возрастает скорость зародышеобразования.

Помимо пересыщения и температуры на скорость зародышеобразования оказывают влияние и другие факторы: наличие примесей (как растворимых, так и нерастворимых), гидродинамический режим, физические воздействия (электрическое поле, магнитное поле, акустическое воздействие и другие) [8, 10].

Наличие примесей (растворимых и нерастворимых) в растворе способно как увеличивать, так и уменьшать скорость зародышеобразования. Данное влияние определяется видом примеси. Авторами [8] показано, что при перемешивании раствора скорость зародышеобразования увеличивается. Физические воздействия

способны как увеличивать, так и уменьшать скорость зародышеобразования в зависимости от вида и параметров воздействия.

Вторичное зародышеобразование

Вторичное зародышеобразование происходит при наличии в растворе готовых кристаллов. Выделяют следующие разновидности вторичного зародышеобразования: мнимое, истинное и контактное [9].

Мнимое вторичное зародышеобразование происходит за счет вымывания частиц малых размеров с поверхности кристаллов.

Истинное вторичное зародышеобразование обусловлено нарушением устойчивого распределения в упорядоченных агрегатах или кластерах, находящихся в растворе. При низком уровне пересыщения, когда первичное зародышеобразование протекает с пренебрежительно малой скоростью, периодическое добавление субкритических кластеров способно спровоцировать протекание зародышеобразования с заметной скоростью.

Контактное вторичное зародышеобразование происходит в результате взаимодействия растущих кристаллов со стенками аппарата, мешалкой или другими кристаллами и приводит к формированию новых зародышей. Данный тип вторичного зародышеобразования оказывает существенное влияние при кристаллизации веществ, имеющих среднюю или высокую растворимость.

Рост кристаллов

Существуют различные теории процесса роста кристаллов. Можно выделить следующие теории роста кристаллов: термодинамическая теория Гиббса-Кюри-Вульфа (теория поверхностной энергии); диффузионная теория; молекулярно-кинетическая теория послойного роста кристаллов (теория адсорбционного слоя) [8, 9].

Согласно термодинамической теории, впервые предложенной Гиббсом, растущий кристалл принимает форму, совместимую с его симметрией, при которой свободная поверхностная энергия является минимальной. В соответствии

с данной теорией кристалл может принимать только одну форму, характерную для него. Данная теория не объясняет существование различного габитуса кристалла, на который оказывают влияние условия кристаллизации. Данная теория может быть использована для кристаллов, имеющих субмикроскопические размеры, при которых сохраняется зависимость растворимости от их размера. Данный факт объясняется тем, что при увеличении размера кристалла наблюдается уменьшение относительной роли поверхностной энергии в значении полного термодинамического потенциала.

Согласно диффузионной теории роста кристалла, процессы, протекающие на поверхности раздела фаз имеют высокую скорость, а скорость гетерогенных процессов лимитируется только диффузией. В процессе кристаллизации, поверхность кристалла покрыта тонким слоем малоподвижного раствора, в котором концентрация снижается от средней величины в растворе до концентрации насыщения на поверхности. Данный слой создает сопротивление для диффузионного перехода кристаллизующегося вещества из пересыщенного раствора на поверхность кристалла. Скорость отложения вещества на гранях кристалла выражается законом Фика:

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{D}{\delta} \cdot F \cdot (C - C_0) = \beta \cdot F \cdot (C - C_0) \quad (1.9)$$

где dq – количество вещества, переходящего из раствора на поверхность кристалла за время $d\tau$; F – поверхность кристалла; D – коэффициент диффузии; δ – толщина слоя малоподвижного раствора на поверхности кристалла; β – коэффициент массопередачи; C – средняя концентрация в растворе; C_0 – концентрация насыщения на поверхности кристалла.

Бертауду, а позже и Валетону показали, что скорость акта кристаллизации соизмерима со скоростью диффузии и определяется гранью, на которой происходит отложение вещества. Скорость роста кристалла в данном случае представляется в виде:

$$\frac{dq}{d\tau} \approx \beta_0 \cdot F \cdot (C - C_0) \quad (1.10)$$

где β_0 – коэффициент скорости акта кристаллизации.

Диффузионная теория не объясняет всех особенностей роста кристалла, в частности его огранку плоскостями.

Согласно теории адсорбционного слоя, впервые предложенной Фольмером, рост кристалла – непрерывный процесс, протекающий за счет адсорбции материала на грани кристалла послойно. По мнению Фольмера, частицы кристаллизующегося вещества первоначально располагаются на поверхности кристаллов в виде адсорбционного слоя. При переходе в слой частицы теряют часть своей энергии и поэтому сохраняют значительную свободу передвижения по поверхности кристалла. Между отдельными частицами в адсорбционном слое возможны неупругие соударения, в результате которых образуются двухмерные кристаллы, присоединяющиеся к кристаллической решетке в виде нового слоя. Равновесие между адсорбционным слоем и раствором устанавливается очень быстро, поэтому при переходе частиц в кристаллическую решетку адсорбционный слой восстанавливается за счет поступления в него новых частиц из окружающего раствора. Процесс наслоения не является непрерывным, а сопровождается паузами.

Коссель и позже Странский рассматривали процесс роста кристалла с точки зрения молекулярно-кинетических представлений. Коссель установил, что вероятность присоединения ионов (или молекул) к различным участкам грани различная. Странский и Каишев предложили уравнение линейной скорости роста кристалла [8]:

$$\Lambda = K'_2 \cdot r_0 \cdot \left(a_2 \cdot \exp\left(-\frac{A_{a2}}{k \cdot T}\right) \right) \cdot \exp\left(-\frac{A_2}{k \cdot T}\right) \quad (1.11)$$

где Λ – линейная скорость перемещения грани в направлении нормали; K'_2 – постоянная; r_0 – характерный параметр кристаллической решетки; $\exp(-A_2/(k \cdot T))$ – множитель, учитывающий вероятность присоединения нового ряда к периферии двухмерного зародыша (A_{a2} – работа образования одномерного зародыша длиной a_2); A_2 – работа, равная половине удельной периферийной энергии.

Согласно адсорбционной теории, ростовые частицы, поступающие на поверхность кристалла, сразу не встраиваются в решетку, а теряют одну степень

свободы и способны свободно мигрировать по поверхности (поверхностная диффузия). Данные строительные элементы образуют свободно адсорбированный слой с максимальной толщиной в несколько межплоскостных расстояний. Между данным слоем и объемом раствора существует динамическое равновесие. Строительные элементы встраиваются в решетку в положениях, наиболее выгодных энергетически (в местах перегибов), при условии отсутствия помех (например, со стороны примесей). Данная ступенчатая упаковка будет продолжаться, пока не заполнится вся плоскость. Прежде чем кристалл сможет продолжить рост плоской поверхности, на ней должны образоваться двумерные зародыши-центры, способствующие дальнейшему росту.

Выделяют два основных типа поверхностных центров, в которые атомы (или ростовые единицы) могут встраиваться в процессе роста: ступенька и узел. Ступенькой считается место, где может образоваться две связи с ближайшими соседями, а в узле – три. Предполагается, что процесс роста кристаллов из раствора состоит из следующих стадий:

1. Движение растворенного вещества из объема раствора к поверхности кристалла.
2. Адсорбция на поверхности кристалла.
3. Диффузия по поверхности.
4. Присоединение к ступеньке.
5. Диффузия вдоль ступеньки.
6. Интегрирование в решетку в узле.
7. Диффузия координационного окружения (молекул растворителя) от поверхности кристалла.
8. Высвобождение теплоты кристаллизации и ее транспортировка от поверхности кристалла [9].

Каждая из данных стадий может являться лимитирующей и определять скорость роста кристалла. Если скорость роста грани кристалла лимитируется процессами поверхностного зародышеобразования, то в растворе, окружающем кристалл, отсутствует градиент концентрации растворенного вещества. Такой

режим роста называют «кинетическим режимом». В случае если процесс зародышеобразования протекает с высокой скоростью, то лимитирующей стадией роста кристалла является диффузия растворенного вещества к поверхности. Данный режим роста называют «диффузионным режимом».

Для кинетического режима роста выделяют две модели: «монозародышевая» и «полизародышевая». «Монозародышевая» модель предполагает, что в среднем каждый слой заполняется в результате одного события зародышеобразования. Скорость роста грани кристалла описывается уравнением:

$$\frac{dR}{dt} = d \cdot A \cdot J_s = \frac{A \cdot D}{d^3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}^s}{k \cdot T}\right) \quad (1.12)$$

где R – расстояние от центра кристалла; d – средний молекулярный диаметр ростовой частицы; A – площадь поверхности зародышеобразования; J_s – скорость поверхностного зародышеобразования; D – коэффициент диффузии; ΔG_{\max}^s – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша.

«Полизародышевая» модель предполагает, что каждый слой растет за счет нескольких двумерных зародышей и происходит при интенсивном поверхностном зародышеобразовании. Скорость роста грани кристалла описывается уравнением:

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{D \cdot d}{3}\right) \cdot (N_A \cdot C_{eq})^{2/3} \cdot (S-1)^{2/3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}^s}{k \cdot T}\right) \quad (1.13)$$

где N_A – число Авагадро; C_{eq} – равновесная концентрация растворенного вещества у поверхности кристалла; S – степень пересыщения раствора.

Данные механизмы равнозначны, если время между двумя зародышеобразованиями составляет примерно 60% от времени, необходимого для полного заполнения слоя. В данном случае скорость роста кристалла описывается уравнением:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{0,2 \cdot V_m \cdot D \cdot C_{eq} \cdot (S-1)}{R} \quad (1.14)$$

где V_m – объем зародыша.

При диффузионном режиме уравнение скорости роста кристалла выглядит следующим образом [9]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D \cdot V_m \cdot (C_\infty - C_{eq})}{R} \quad (1.15)$$

где C_∞ – концентрация вещества в объеме раствора (вдали от поверхности кристалла); R – радиус кристалла в текущий момент времени.

Влияние степени пересыщения раствора на скорость роста кристалла можно описать уравнением [8]:

$$\Lambda = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{b_0}{T^2 \ln(C/C_0)}\right) \quad (1.16)$$

где Λ – линейная скорость перемещения грани в направлении нормали; K_2 – коэффициент пропорциональности; b_0 – коэффициент, учитывающий форму зародыша.

Скорости зародышеобразования и роста кристалла зависят от степени пересыщения в различной степени. Графически зависимости скоростей зародышеобразования и роста кристалла от пересыщения можно представить в следующем виде:

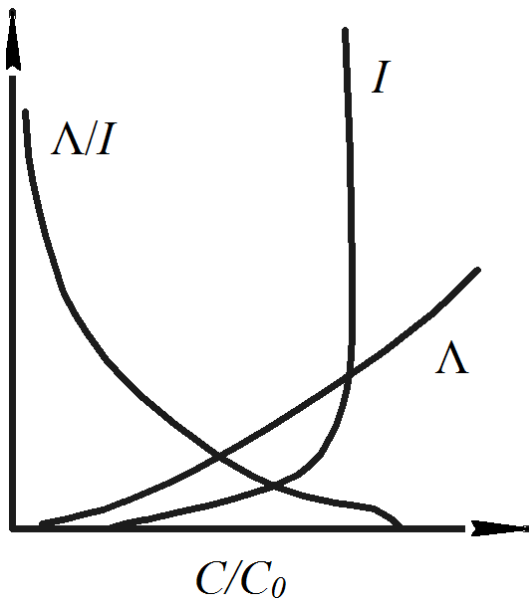


Рисунок 1.1 – Зависимость скорости образования зародышей I , линейной скорости роста кристаллов Λ и соотношения Λ/I от степени пересыщения раствора [8]

Из рисунка 1.1 видно при малом пересыщении скорость роста кристаллов преобладает над скоростью зародышеобразования, при высоком значении степени пересыщения наблюдается обратный эффект. Таким образом, для получения мелкокристаллического продукта необходимо поддерживать высокое значение степени пересыщения раствора, для получения крупнокристаллического продукта – низкую степень пересыщения раствора.

Несмотря на отсутствие общепризнанного уравнения для определения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, большинство авторов сходятся во мнениях, что степень пересыщения раствора является одним из важнейших факторов, определяющих размер кристаллов.

Следующим важным фактором, влияющим на размер кристаллов, является температура. Температура влияет как на скорость зародышеобразования, так и на скорость роста кристаллов. При этом температура влияет на данные процессы в различной степени.

На размер кристаллов оказывает влияние гидродинамический режим кристаллизации. В таблице 1.1 представлены результаты, полученные автором [8] при кристаллизации хлорида калия из водного раствора при различных температурах и гидродинамических режимах.

Таблица 1.1 – Влияние температурного интервала кристаллизации Δt ($^{\circ}\text{C}$) и числа оборотов мешалки n на средний размер кристаллов хлорида калия d_{CP} (мм)

n, рад/с (об/мин)	d_{CP} , мм	
	$\Delta t = 60-25$	$\Delta t = 80-45$
0,063 (0,6)	0,45	0,60
0,63 (6,0)	0,39	0,44
6,3 (60)	0,37	0,39
18,9 (180)	0,23	0,33

Представленные в таблице 1.1 данные свидетельствуют о том, что при кристаллизации средний размер кристаллов хлорида калия увеличивается при

высоких температурах проведения процесса. Увеличение количества оборотов мешалки приводит к уменьшению среднего размера кристаллов хлорида калия, что можно объяснить большей интенсивностью соударения кристаллов друг о друга и стенки сосуда. Гидродинамический режим зависит не только от количества оборотов мешалки, но и от ряда других факторов (плотность и вязкость жидкости, формы и размеров мешалки [11]). Учитывая многообразие форм мешалок (лопастные, пропеллерные, турбинные, рамные), представляется сложным прогнозировать изменение среднего размера кристаллов при замене одного типа мешалки на другой.

На размер кристаллов при кристаллизации способны оказывать влияние различные модификаторы. Использование нерастворимых добавок также способно оказывать влияние на процессы зародышеобразования и роста кристаллов.

Созревание частиц при кристаллизации

В дисперсных системах, обладающих избыточной поверхностной энергией, возможно самопроизвольное протекание процесса укрупнения частиц, сопровождающееся снижением поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. Укрупнение частиц может протекать в результате процесса, называемого «изотермической перегонкой» [9], который заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным, поскольку крупные частицы имеют меньшее значение химического потенциала. При этом мелкие частицы постепенно растворяются, а крупные увеличиваются в размерах. Укрупнение частиц в результате протекания процесса «изотермической перегонки» обусловлено диффузионным переносом вещества. Закономерности протекания данного процесса в различных средах имеют схожий характер, что объясняется движущей силой процесса – градиентом химических потенциалов на поверхности частиц разного размера. Процесс «изотермической перегонки» твердофазного вещества в жидкой среде называют Оствальдовским созреванием [9].

В соответствии с законом Гиббса-Томсона (Фрейндлиха-Оствальда для растворов) химический потенциал вещества представляется в виде зависимости:

$$\Delta\mu = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{r} \quad (1.17)$$

где σ – удельная поверхностная энергия; V_m – молярный объем вещества дисперсной фазы; r – размер частицы.

При увеличении химического потенциала вещества малых размеров частиц (в сравнении с объемной фазой) зависимость растворимости (S_r) от размера частиц можно описать соотношением:

$$S_r = S_\infty \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{r \cdot R \cdot T}\right) \quad (1.18)$$

где S_∞ – растворимость макрофазы.

При больших размерах частиц выражение (1.18) приобретает вид:

$$S_r = S_\infty \cdot \exp\left(1 + \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{r \cdot R \cdot T}\right) \quad (1.19)$$

В полидисперсной системе происходит перенос вещества от мелких частиц к крупным. Вследствие массопереноса изменение радиуса сферической частицы можно выразить уравнением:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r \cdot r_D \cdot D}{r^2 \cdot (r_D - r)} \cdot (C_B - C_r) \quad (1.20)$$

где r – радиус частицы сферической формы; t – время; r_D – радиус границы массопереноса; C_B и C_r – концентрации вещества в объеме дисперсионной среды и вблизи поверхности частицы.

Лифшиц, Слезов и, независимо от них, Вагнер разработали теорию, которая описывает изменение количества частиц и их распределения по размерам в ходе Оствальдовского созревания [9]. Данная теория получила наименование «ЛСВ-теория». При выводе теории авторы сделали ряд допущений:

- частицы дисперсной фазы являются сферами, имеющими радиус r ;
- частицы зафиксированы в пространстве;
- взаимодействие между частицами мало, в силу малого радиуса частицы и большого расстояния между ними.

Данные допущения позволили получить математическое выражение для скорости роста индивидуальной частицы в ходе созревания:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D \cdot C_{\infty} \cdot \alpha}{r^2} \cdot \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \quad (1.21)$$

$$\alpha = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (1.22)$$

где C_{∞} – растворимость вещества, образующего дисперсную фазу; r_c – критический радиус (под ним понимается средний размер частиц в дисперсной системе).

Согласно ЛСВ-теории в полидисперсной системе непрерывно и одновременно протекают два процесса: растворение малых частиц (радиусом менее критического) и рост крупных (радиусом больше критического). Скорости растворения и укрупнения частиц определяются степенью отклонения размера частицы от критического.

Изменение среднего объема частиц в ходе Оствальдовского созревания описывается выражением:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{8 \cdot \sigma \cdot D \cdot C_{\infty} \cdot V_m}{9 \cdot R \cdot T} \quad (1.23)$$

где V – средний объем частиц.

Многими авторами предлагались способы совершенствования ЛСВ-теории за счет введения поправочных коэффициентов в уравнение (1.21), позволяющих более точно рассчитать скорость роста частиц с учетом объемной концентрации дисперсной фазы [10].

Коагуляция и агломерация частиц при кристаллизации

Коагуляция – процесс уменьшения степени дисперсности и числа частиц дисперсной системы путем слипания первичных частиц [12].

В процессе массовой кристаллизации протекание процесса коагуляции оказывает существенное влияние на гранулометрический состав получаемых кристаллов. Смолуховским разработана теория, описывающая закономерности протекания процесса коагуляции частиц [9]. Согласно данной теории в

разбавленной системе очень малая вероятность одновременного соприкосновения трех частиц, и поэтому можно рассматривать только соударения двух частиц. Описание процесса коагуляции сводится к серии последовательных бимолекулярных реакций между двумя одиночными частицами, одиночной и двойной и так далее.

Уравнение, полученное Смолуховским, позволяет определить суммарное количество агрегатов, образующихся в результате коагуляции частиц, и имеет следующий вид [9]:

$$n_{\Sigma} = \frac{n_0}{1 + k_k \cdot n_0 \cdot t} = \frac{n_0}{1 + t/t_k} \quad (1.24)$$

где n_{Σ} – концентрация агрегатов, образующихся в результате коагуляции; n_0 – исходная концентрация частиц в системе; k_k – константа скорости коагуляции; t_k – время уменьшения количества агрегатов вдвое, которое можно определить с использованием выражения:

$$t_k = \frac{3 \cdot \eta}{8 \cdot n_0 \cdot k \cdot T} \quad (1.25)$$

где η – вязкость среды; k – постоянная Больцмана.

Уравнения (1.24) и (1.25) описывают процесс коагуляции при взаимодействии частиц на расстоянии меньшем их удвоенного радиуса.

В случае взаимодействия частиц друг с другом на расстоянии, превышающем их удвоенный радиус, необходимо рассматривать диффузию частиц в поле сил их взаимодействия, описываемого функцией расстояния $u(R)$.

Уравнение Фика в данном случае принимает вид:

$$j = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \left[D \frac{\partial n}{\partial R} + \frac{n}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \cdot \frac{\partial u(R)}{\partial R} \right] \quad (1.26)$$

В теории данных коагуляционных процессов вводится величина (W), называемая фактором замедления коагуляции:

$$W = 2 \cdot r \cdot \int_{2r}^{\infty} \exp \left[\frac{u(R)}{k \cdot T} \right] \frac{dR}{R^2} \quad (1.27)$$

Истинное значение константы скорости коагуляции можно представить в виде выражения:

$$k_k = \frac{8 \cdot \pi \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot W} \quad (1.28)$$

Поскольку функция $u(R)$ имеет сложный вид, то для качественного рассмотрения полагают, что фактор замедления приближенно можно определить используя уравнение:

$$W \approx \frac{1}{2 \cdot \chi \cdot r} \cdot \exp\left(\frac{u_{\max}}{k \cdot T}\right) \quad (1.29)$$

где u_{\max} – высота потенциального барьера; χ – толщина диффузионной части двойного электрического слоя.

В соответствии с уравнением (1.29) при уменьшении радиуса частиц скорость коагуляции увеличивается.

В настоящее время принято разграничивать понятия «агрегация» и «агломерация». Агрегация – это объединение кристаллов (или частиц) под действием электростатических сил, либо за счет сил Ван-дер-Ваальса [13]. Например, агрегаты образуются в результате коагуляции коллоидных частиц. Агломерация – срастание кристаллов в одно целое за счет химической связи [14]. Таким образом, для описания процесса агрегации можно использовать теорию Смолуховского, но при условиях, исключающих распад образующихся агрегатов.

Полаком был предложен механизм срастания кристаллов, в соответствии с которым предполагается, что кристаллы срастаются в результате образования между ними зародышей-мостиков (рисунок 1.2). Зародыши-мостики образуют химическую связь между гранями кристаллов.

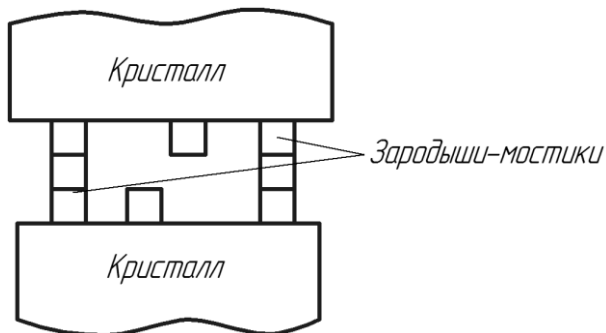


Рисунок 1.2 – Механизм срастания кристаллов в результате образования зародышей-мостиков [14]

Работа образования зародыша-мостика может быть определена с использованием уравнения [14]:

$$A = 4 \cdot h^2 \cdot \sigma^2 \cdot \left(h \cdot \rho \cdot \frac{R \cdot T}{M} \cdot \ln \frac{C}{C_0} + 2 \cdot \sigma \right)^{-1} \quad (1.30)$$

где A – работа образования зародыша-мостика; h – высота зародыша-мостика; σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе фаз; ρ – плотность кристаллов соли; M – молярная масса соли; C – массовая концентрация кристаллизующегося вещества в растворе; C_0 – массовая концентрация кристаллизующегося вещества в насыщенном растворе.

Вероятность срастания кристаллов можно определить с использованием уравнений:

$$W = 1 - \exp \left[-D_3 \cdot \exp \left(-\frac{D_1}{\ln(C/C_0) + D_2} \right) \right] \quad (1.31)$$

$$D_1 = \frac{4 \cdot h \cdot \sigma^2 \cdot N_A \cdot M}{\rho \cdot (R \cdot T)^2} \quad (1.32)$$

$$D_2 = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{h \cdot \rho \cdot R \cdot T} \quad (1.33)$$

$$D_3 = I_0 \cdot \tau_c \quad (1.34)$$

где W – вероятность срастания кристаллов; D_1, D_2, D_3, I_0 – константы; τ_c – время контакта кристаллов при столкновении.

В общем виде уравнение скорости срастания кристаллов можно представить в виде выражения [14]:

$$\frac{dN}{N^2} = -K_a \cdot d\tau \quad (1.35)$$

где N – количество кристаллов соли в растворе; K_a – коэффициент скорости срастания кристаллов.

Коэффициент скорости определяется с использованием уравнения [14]:

$$\ln K_a = \ln(K_w^* \cdot D_3) - \frac{D_1}{\ln(C/C_0) + D_2} \quad (1.36)$$

где K_w^* – коэффициент пропорциональности, который можно определить по уравнению [14]:

$$K_w^* = K_w \cdot P \cdot v^{-1} \cdot W_1^* \quad (1.37)$$

где K_w – гидродинамический коэффициент, определяющий вероятность столкновения кристаллов в растворе (зависит от гидродинамических условий проведения кристаллизации); P – стерический фактор, равный вероятности ориентации кристаллов, подходящий для срастания при столкновении; W – вероятность срастания кристаллов; v – объем раствора; W_1^* – вероятность, что образующийся между кристаллами кристаллизационный мостик не разрушится при последующих соударениях.

Размер кристаллических агломератов и их долю в осадке приблизительно можно определить с использованием выражений [14]:

$$d_k = \left[\frac{6 \cdot k^{2/3} \cdot (C_{in} - C)}{\pi \cdot \rho \cdot \sum_k (n_k \cdot k^{2/3})} \right]^{1/3} \quad (1.38)$$

$$Q_k = \frac{100 \cdot n_k \cdot k^{2/3}}{\sum_k (n_k \cdot k^{2/3})} \quad (1.39)$$

где d_k – диаметр кристаллизационного агломерата, состоящего из k первичных кристаллов; n_k – концентрация кристаллических агломератов, состоящих из k первичных кристаллов; C_{in} – начальная массовая концентрация пересыщенного раствора; C – текущая массовая концентрация кристаллизующегося вещества в растворе; Q_k – массовая доля кристаллических агломератов в твердой фазе.

Анализируя представленные уравнения, можно сделать вывод, что интенсивность агломерации кристаллов определяется величиной пересыщения раствора, плотностью суспензии, гидродинамическими условиями. При повышении степени пересыщения раствора, наличии большого количества кристаллов в суспензии и интенсивного перемешивания скорость агломерации кристаллов будет увеличиваться.

1.2 Методы кристаллизации хлорида калия в промышленности

Для осуществления кристаллизации необходимо создание пересыщения в

растворе. Существует два основных способа создания пересыщения: за счет охлаждения горячего насыщенного раствора (изогидрическая кристаллизация), и за счет удаления части растворителя (изотермическая кристаллизация). Изогидрическая кристаллизация используется для веществ, растворимость которых имеет температурную зависимость. Изотермическая кристаллизация используется для веществ, растворимость которых изменяется незначительно или не изменяется при повышении температуры [8].

В промышленности для получения хлорида калия кристаллизацию проводят при одновременном понижении температуры насыщенного раствора и удалении части воды за счет ее испарения (адиабатическая кристаллизация). На промышленных предприятиях кристаллизацию хлорида калия проводят в многоступенчатых вакуум-кристаллизационных установках (ВКУ) с рекуперацией тепла растворного пара. Непрерывно действующие многоступенчатые ВКУ обеспечивают рекуперацию от 40 до 70% тепла, затрачиваемого на нагревание щелока при выщелачивании сильвинитовой руды. Скорость охлаждения и перепад температур зависят от количества ступеней в ВКУ. Данные технологические показатели определяют размеры кристаллов хлорида калия. Влияние числа ступеней на размеры кристаллов можно описать при помощи эмпирического уравнения, предложенного Вязовым [4]:

$$d_{CP} = 0,1 \cdot N^{0,25} \quad (1.40)$$

где d_{CP} – средний размер кристаллов, мм; N – число ступеней ВКУ.

Размер кристаллов в продукте с увеличением числа ступеней вначале растет сравнительно быстро, а затем замедляется. С увеличением числа ступеней возрастает общая площадь зеркала испарения, уменьшается перепад температур в каждой ступени, что и обеспечивает получения кристаллов хлорида калия большего размера [4].

Вакуум-кристаллизаторы подразделяются на вертикальные и горизонтальные. Вертикальные кристаллизаторы занимают меньшие производственные площади, имеют меньший брызгоунос и обеспечивают меньшую вероятность зарастания паро-воздушных труб солью. В горизонтальных

аппаратах практически полностью устраняется влияние гидростатического эффекта. Также в горизонтальных аппаратах происходит более равномерный рост кристаллов за счет их поддержания во взвешенном состоянии. К тому же горизонтальные аппараты имеют большую поверхность зеркала испарения, по сравнению с вертикальными [11].

Для более компактного расположения ВКУ часто в одном корпусе размещают несколько ступеней (рисунок 1.3).

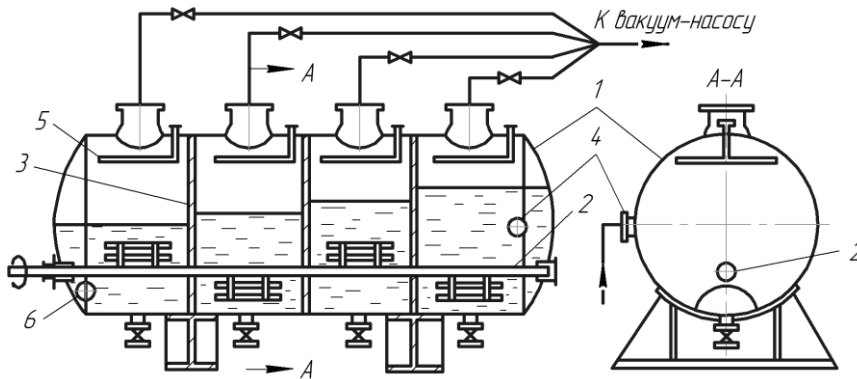


Рисунок 1.3 – Горизонтальный многоступенчатый вакуум-кристаллизатор: 1 – цилиндрический корпус; 2 – лопастная мешалка; 3 – перегородка; 4 – штуцер для подачи раствора; 5 – оросительное устройство; 6 – штуцер для вывода суспензии [8]

Кристаллизатор выполняется в виде горизонтально расположенного цилиндра, который по всей длине имеет мешалку и разделен на отдельные камеры перегородками с отверстием в нижней части для перетока суспензии из одной камеры в другую. В каждой камере поддерживается свой постепенно повышающийся вакуум. Горячий раствор непрерывно подается в первую ступень, маточный раствор с кристаллами отводится из последней ступени. Для смыва инкрустаций с внутренних поверхностей аппарата каждая ступень имеет специальное разбрызгивающее устройство, через которое стенки орошаются водой [8].

Данные виды кристаллизаторов относятся к нерегулируемым. Наибольшее распространение в промышленности получили 14-ти ступенчатые ВКУ. В данной ВКУ скорость охлаждения составляет примерно 2 °С/мин, перепад температур

между ступенями составляет в среднем 4-5°С. Так же известны 24-х ступенчатые нерегулируемые ВКУ. Несмотря на небольшую скорость охлаждения и перепад температур, кристаллы, получаемые на нерегулируемых ВКУ, содержат достаточно большое количество пылевидных фракций, которые ухудшают товарные качества хлорида калия, в частности повышают слеживаемость продукта. При эксплуатации 14-ти ступенчатых ВКУ содержание кристаллов размером менее 0,15 мм может достигать до 80%, а при эксплуатации 24-х ступенчатой – до 30% [4].

Для получения крупных кристаллов используются аппараты с регулируемой кристаллизацией, их еще называют регулируемые вакуум-кристаллизационные установки (РВКУ) [4].

Широкое применение в промышленности получили вертикальные вакуум-кристаллизаторы с циркуляцией суспензии. Они позволяют получать крупнокристаллический продукт со средним размером кристаллов 0,25-0,45 мм, а при удалении мелких фракций – 0,65-0,80 мм. Одна из наиболее распространенных конструкций циркуляционного вакуум-кристаллизатора с классифицирующей выгрузкой кристаллов представлена на рисунке 1.4.

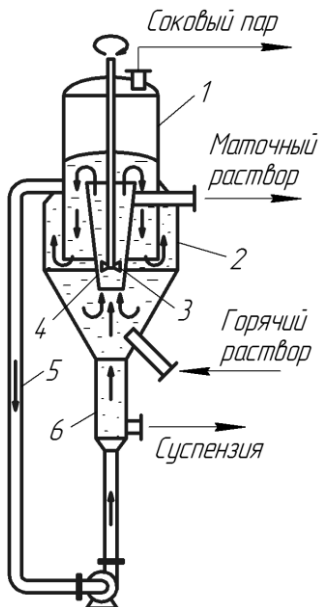


Рисунок 1.4 – Вакуум-кристаллизатор с мешалкой и классифицирующей выгрузкой кристаллов: 1 – сепаратор; 2 – корпус аппарата; 3 – пропеллерная мешалка; 4, 5 – циркуляционные трубы; 6 – спускной патрубок [4]

Вакуум-кристаллизатор состоит из сепаратора, корпуса, пропеллерной мешалки, циркуляционных труб и спускного патрубка, в который снизу подается часть осветленного маточного раствора. Это позволяет получить более однородный и достаточно крупный по размеру продукт. При этом повышение концентрации кристаллов (до 20-30 %) в суспензии способствует быстрому снятию высоких пересыщений и ускоренному росту кристаллов, а также предотвращает инкрустацию на стенках аппарата [11].

В литературных источниках приводятся различные конструктивные варианты устройства вакуум-кристаллизаторов с классифицирующей выгрузкой кристаллов. Так же приводятся различные способы получения хлорида калия на регулируемых вакуум-кристаллизационных установках [15-19].

В России галургический хлорид калия получают на 2-х технологических линиях ПАО «Уралкалий» СКРУ-1 (г. Соликамск) и БКПРУ-4 (г. Березники). На сильвинитовой обогатительной фабрике СКРУ-1 используется 14-ти ступенчатая ВКУ нерегулируемой кристаллизации, введенной в эксплуатацию в 1971 году, производительностью 499,2 тыс. т K_2O в год. На обогатительной фабрике БКПРУ-4 используется 7-ми ступенчатая ВКУ регулируемой кристаллизации немецкой фирмы «Lurgi Umwelt und Chemotechnik GmbH», введенной в эксплуатацию в 1992 году, производительностью 625 тыс. т K_2O в год. Кристаллизат, получаемый на нерегулируемой ВКУ (СКРУ-1), содержит до 70% кристаллов с размером от 0,2 до 0,4 мм. На РВКУ (БКПРУ-4) получается хлорид калия, обеспыленный по размеру 0,2 мм, со средним размером от 0,6 до 0,7 мм [20].

Учитывая широкий спектр применения хлорида калия, а так же политику работы предприятия по заказам потребителей, для удовлетворения потребностей широкого спектра заказчиков предприятию необходимо производить продукт различного качества, в частности с различным размером кристаллов.

1.3 Способы снижения размеров крупнокристаллического хлорида калия, получаемого на РВКУ

Крупнокристаллический продукт имеет некоторые свойства, снижающие

его спрос, по сравнению с мелкокристаллическим. Так при использовании крупнокристаллического или гранулированного хлорида калия в качестве удобрения фиксация калия почвой снижается на 20-30% за счет меньшего контакта удобрения с почвой [21]. В промышленности хлорид калия широко используется в качестве сырья, которое подвергается растворению. В общем виде кинетику растворения можно описать с помощью уравнения [14]:

$$-\frac{dN}{Fd\tau} = K \cdot (x_0 - x) \quad (1.41)$$

где N – масса растворяющегося вещества; F – площадь поверхности кристаллов; τ – время; $-dN/Fd\tau$ – скорость растворения, отнесенная к единице площади контакта фаз; K – коэффициент скорости растворения; x_0 – концентрация насыщенного раствора при данной температуре; x – концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе.

В соответствии с уравнением (1.41) интенсивность растворения зависит от площади поверхности контакта фаз. Кристаллы малых размеров имеют большую удельную площадь поверхности, следовательно, чем меньше размер кристаллов, тем быстрее будет происходить их растворение. Мелкие кристаллы растворяются быстрее так же и потому, что в них относительная доля массы, находящаяся у вершин пространственных углов, значительно больше, чем у крупных [22]. Поэтому при производстве химических веществ, где хлорид калия подвергается растворению, наиболее предпочтительным является мелкокристаллический продукт.

Таким образом, крупнокристаллический хлорид калия, получаемый на БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий», имеет ограниченные области использования. Поэтому для расширения области реализации продукта предприятие заинтересовано в получении кристаллов меньшего размера с возможностью варьирования гранулометрического состава.

Требуемая крупность кристаллов в РВКУ достигается управлением потоками твердых и жидких фаз, определяющих время роста кристаллов. Определенное время пребывания твердой фазы в вакуум-кристаллизаторах

обеспечивается путем поддержания заданного значения плотности суспензии (концентрации твердой фазы) в каждом корпусе. Получение обеспыленного продукта достигается путем растворения вновь образующихся кристаллов малых размеров, что обеспечивается как подачей воды во внешние циркуляционные контуры вакуум-кристаллизаторов, так и путем удаления мелких кристаллов из зоны кристаллизации со сливом маточного раствора (скорость восходящего потока в отстойной зоне кристаллизатора обеспечивает вынос со сливом маточного раствора кристаллов малого размера). Изменение режима работы РВКУ имеет ряд технологических сложностей и ограничений, что не позволяет варьировать гранулометрический состав продукта на стадии кристаллизации.

Одним из способов уменьшения размеров кристаллов является измельчение полученных кристаллов. Распространенным способом измельчения является механическое. Механически твердый материал можно измельчить раздавливанием, раскалыванием, разламыванием, резанием, распиливанием, истиранием, ударом и различными комбинациями данных способов. Несмотря на широкое распространение механического измельчения в химической промышленности оно имеет ряд недостатков, таких как громоздкость установок, низкий КПД, износ рабочих элементов измельчителей, загрязнение продукта [23]. Недостатком механического измельчения так же является то, что продуктом измельчения являются частицы различных форм и размеров, из которых отбирают необходимую фракцию. Поэтому при изменении степени измельчения возникает необходимость отбора фракции другого размера, что создает дополнительные технологические сложности (например, замена сит с одним размером на другие).

Наряду с механическими способами измельчения для изменения размеров частиц могут быть использованы специальные физические воздействия (ударные волны, ультразвуковая кавитация, магнитные поля, электромагнитное излучение, и другие) [24]. Применительно к процессам измельчения наиболее простым способом реализации является использование ультразвуковых (УЗ) колебаний. Авторами работ [24-27] показана возможность использования УЗ волн для измельчения твердых материалов в химической промышленности.

Ультразвук – это упругие колебания и волны, частота которых превышает 20 кГц. Звуковая волна распространяется в веществе в том же направлении, в котором происходит смещение частиц вещества, что приводит к деформации среды. Происходит последовательное разряжение и сжатие определенных объемов среды, при этом расстояние между двумя соседними областями соответствует длине ультразвуковой волны. Чем больше удельное акустическое сопротивление среды, тем больше степень сжатия и разряжения среды при данной амплитуде колебаний. Интенсивное развитие УЗ техника получила после установления фундаментальных положений теории акустической кавитации, что привело к расширению сфер применения ультразвука в химии, металлургии, машиностроении [25, 26].

Основным интенсифицирующим действием обладает не само распространение упругой волны, а возникающие при этом эффекты: акустическое течение, звукокапиллярный эффект, кавитация и другие, обуславливающие воздействие ультразвука на многие технологические процессы. Эффективность воздействия акустических течений на технологические процессы определяется их скоростью и характерным масштабом: крупномасштабные ($L > \lambda$), среднемасштабные ($L \approx \lambda$), мелкомасштабные ($L < \lambda$), где L – линейный масштаб вихря, λ – длина звуковой волны [25].

УЗ кавитация – основной инициатор физико-химических процессов, возникающих в жидкости под действием УЗ. Она образуется за счет трансформации низкой плотности энергии УЗ в высокую плотность вблизи и внутри газового пузырька.

Измельчение веществ происходит под действием ударных волн, возникающих при захлопывании кавитационных полостей. На поверхности частиц, отличающихся повышенной концентрацией напряжений (микротрещины, неровности поверхностей и другие), образуются зародыши кавитационных пузырьков. Под действием звукокапиллярного эффекта и интенсивных микропотоков жидкость проникает в поры и трещины, где при захлопывании

кавитационных пузырьков возникает мощная ударная волна, способствующая разрушению материалов [25].

Диспергирование начинается при интенсивности ультразвука, превышающей некоторое пороговое значение. Величина порогового значения составляет обычно несколько Вт/см² и зависит от кавитационной прочности жидкости, состояния поверхности твердой фазы, а также от характера и величины сил взаимодействия между отдельными частицами твердой фазы. С ростом интенсивности скорость диспергирования, то есть количество измельченного в единицу времени вещества ($\Delta m/\Delta t$), возрастает; она возрастает также с увеличением хрупкости и с уменьшением твердости и спайности частиц диспергируемого материала.

Несмотря на широкое использование ультразвуковой обработки в литературных источниках недостаточно данных о возможности ее использования для измельчения кристаллов галургического хлорида калия до определенных размеров.

1.4 Способы снижения содержания пылевидных фракций в хлориде калия, получаемого на ВКУ

Хлористый калий, получаемый в 14-ступенчатой нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке имеет мелкокристаллическую структуру, и содержит в своем составе повышенное количество пылевидных фракций (с размером менее 0,1 мм). Содержание пылевидных фракций в продукте может достигать 25 масс.%. Пылевидные фракции хлорида калия, захватывая в большом количестве маточный раствор, загрязняют готовый продукт и плохо фильтруются, что сопровождается повышением остаточной влажности и энергозатрат на стадии сушки готового продукта. Кроме того, пылевидный хлорид калия сильно слеживается, теряется при транспортировке и перевалке продукта.

Для получения крупных кристаллов, не содержащих пылевидных фракций, необходимо в кристаллизационных установках создавать условия, препятствующие спонтанному образованию зародышей кристаллов в объеме

раствора, что может быть достигнуто, за счет повышения содержания твердой фазы в кристаллизующейся суспензии и увеличения времени ее пребывания в кристаллизаторах.

В литературных источниках известны различные способы укрупнения кристаллов хлорида калия: грануляция, многоступенчатая кристаллизация, регулируемая вакуум-кристаллизация, обеспыливание отдувкой мелких фракций, использование добавок-модификаторов, агломерация и перекристаллизация [1, 8].

Использование регулируемой вакуум-кристаллизационной установки решает проблему снижения содержания пылевидных фракций в продукте, но как отмечалось ранее, снижает спрос на хлористый калий.

Увеличение количества ступеней нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установки с одной стороны требует экономических затрат на модернизацию производства, с другой стороны не позволяет полностью устранить проблему образования пылевидных фракций на стадии кристаллизации.

Из теории кристаллизации следует, что использование затравки способствует получению кристаллов крупных размеров. Однако, в литературных источниках нет единого мнения о влиянии затравки на протекание процесса кристаллизации хлорида калия [4, 8, 10].

В калийной промышленности широко используются грануляционные установки методом прессования. С использованием валковых прессов получают плитки из хлористого калия, которые далее подвергаются дроблению и классификации [28]. Данный метод нашел применение для флотационного хлорида калия, но не применим для галургического продукта, поскольку требует строительства отдельных технологических линий, приводит к загрязнению продукта связующим веществом. Помимо этого, при агломерации методом прессования получаемые гранулы имеют крупные размеры, что приведет к снижению спроса на продукт (по тем же причинам, что и для KCl , получаемого на РВКУ). Другие известные методы агломерации (окатывание, формование,

агломерация в кипящем слое и другие [28]) не применимы для галургического хлорида калия, по тем же причинам, что и метод прессования.

На производстве пылевидные фракции отделяются от продукта методом воздушной сепарации, которая осуществляется на стадии сушки в печах кипящего слоя. На действующем производстве СКРУ-1 пыль КСl не перерабатывается, а смешивается с обеспыленным продуктом. Пылевидную фракцию, отделяемую на стадии сушки, можно отдельно перерабатывать. Ряд авторов [29-32] предлагают агломерировать пылевидную фракцию либо отдельно, либо совместно с более крупными фракциями, с использованием турболопастного смесителя-гранулятора. Применение предложенных методов для галургического хлорида калия ограничивается теми же недостатками, что и для других методов агломерации.

Некоторые авторы в своих работах [33-35] предлагают увлажнять пылевидную фракцию хлорида калия, после чего смешивать ее с более крупными и сушить увлажненную смесь либо в печах кипящего слоя, либо на складе при периодическом перемешивании. Предложенные методы позволяют снизить содержание пылевидных фракций, при этом сохраняя мелкокристаллическую структуру продукта. Но для их реализации требуются дополнительные затраты на сушку продукта.

Авторы [36, 37] предлагают методы кристаллизационной агломерации, в которых снижение содержания пылевидных фракций происходит за счет температурной обработки суспензии, состоящей из хлорида калия и жидкой фазы имеющей определенную степень насыщения по КСl. В работе [37] предлагается для очистки КСl и укрупнения средних размеров его частиц проводить процесс, который включает получение суспензии из мелкой, средней и крупной фракций КСl и раствора ненасыщенного по КСl и NaCl, пропускание суспензии через растворитель при температуре 30-90°C, контактирование ее с циркулирующим потоком ненасыщенного раствора КСl, классификацию КСl в растворителе восходящим потоком, отбор средней фракции, подачу ее в кристаллизатор с температурой на 10-40°C ниже и выделение продукта из жидкой фазы. Данный

процесс позволяет получить продукт высокой чистоты с узким гранулометрическим составом. В основе метода положен принцип Освальдовского созревания в условиях периодического колебания температуры. Предложенный метод имеет определенные преимущества: получаемый продукт не загрязняется посторонними примесями; снижается содержание пылевидных фракций и увеличивается средний размер при сохранении мелкокристаллической структуры. К недостаткам предложенного метода можно отнести необходимость использования отдельной технологической установки, а так же дополнительные затраты на нагревание и охлаждение суспензии.

Из описанных методов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия наиболее перспективным является кристаллизационная агломерация при колебательной температурной обработке. Процессы, протекающие при данной обработке, недостаточно изучены. Авторы в своих работах мало внимания уделяют влиянию соотношения фаз Ж/Т и дисперсности исходного материала, делая в основном акцент на диапазоне температурных колебаний и степени насыщения исходной жидкой фазы.

1.5 Антислеживатели, применяемые для обработки галургического хлорида калия

Производство и транспортировка галургического хлорида калия сопровождается слеживаемостью и пылимостью получаемого продукта [4]. Слеживаемость и пылимость являются двумя основными проблемами, которые влияют на качество конечного продукта.

Причиной пылимости являются повышенное содержание пылевидных фракций, которые содержатся в получаемом продукте, а так же дополнительно образуются в результате истирания, деформации, разрушения кристаллов при механическом воздействии.

Слеживаемость галургического хлорида калия возникает за счет образования кристаллических мостиков в точках контакта. Кристаллические мостики появляются в результате естественных колебаний влажности и

температуры окружающей среды, при которых происходят процессы растворения и кристаллизации [38]. Причиной этого является гигроскопичность или недостаточная степень высушивания продукта.

Для предотвращения слеживаемости и пылимости хлорид калия обрабатывают реагентами-антислеживателями и пылеподавителями [39]. Реагенты-антислеживатели и пылеподаватели должны обеспечивать прочность и плотность структуры кристаллов хлорида калия, в результате чего повышается устойчивость к слеживаемости и пылимости. Также добавки могут связывать и удерживать пылевидные частицы и гидрофобизировать поверхность кристаллов хлорида калия.

Авторы [40] предлагают делить антислеживатели для калийных солей и удобрений на следующие группы:

- поверхностно-активные вещества (ПАВ);
- инертные порошкообразные добавки;
- неорганические соли;
- гидрофобизаторы и высокомолекулярные вещества;
- комбинация вышеуказанных добавок.

Наиболее распространенными для модификации поверхности частиц минеральных удобрений, в частности хлорида калия, являются катионные или анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а так же органические гидрофобные агенты. Среди катионных ПАВ преобладают жирные амины, которые содержат 12-20 атомов углерода в углеводородном радикале. Они представляют собой соединения с полярной аминной группой, которые, сорбируясь на поверхности частиц, формируют гидрофобный пространственный каркас, снижающий способность удобрений к слеживанию и агломерации. Гидрофобизация кристаллов со временем пропадает из-за температурных, механических и других внешних воздействий. С целью увеличения гидрофобизирующих и антислеживающих свойств пространственного каркаса используют специальные органические гидрофобизирующие добавки, такие как парафин, воск и другие. Они усиливают гидрофобный барьер, который

предотвращает смачивание поверхности кристаллов по точкам контакта и задерживает поглощение влаги из окружающего воздуха [41].

Для кондиционирования минеральных солей используются анионные ПАВ, к которым относятся первичные алкилсульфаты, алкилсульфонаты, нефтяные сульфокислоты, отходы акрилатного производства, содержащие 9-20% сульфированных органических веществ. Схожими свойствами обладают также натриевая соль сульфоянтарной кислоты, натриевые, магниевые или кальциевые соли моноэфирсульфоянтарной кислоты, дитионат, красители, которые содержат сульфогруппу и другие [42].

Также к кондиционирующим добавкам можно отнести неионогенные ПАВ в качестве которых применяют оксиэтилированные жирные кислоты и спирты C_{12} - C_{20} , эфиры насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (C_7 и более) и первичных спиртов (C_5 и менее) [42]. Для предотвращения слеживаемости хлорида калия наиболее распространенным является использование алифатических аминов с длиной радикала C_8 - C_{22} [40].

Инертные порошкообразные добавки наносят на продукт после сушки. В качестве подобных добавок могут использоваться различные вещества. Слеживаемость можно устранить опудриванием кристаллов бентонитом, инфузорной землей, вермикулитом, сланцевой золой, тальком, талькомагнезитом. Наибольшей эффективностью при опудривании кристаллов обладают добавки соединений кремния, синтетических силикатов кальция, магния и диатомита [43, 44]. Для активирования минеральных опудривающих вещества их предварительно обрабатывают минеральными кислотами. Помимо минеральных веществ находят применение и органические порошки, например, лигнин, порошкообразный хитин или хитозин [40]. При обработке методом опудривания необходимым условием эффективной работы антислеживателя является условие равномерного распределения и прочного удерживания вещества на поверхности кристаллов хлорида калия. Поэтому инертные порошки применяют совместно с ПАВ, высокомолекулярными соединениями и гидрофобизаторами.

Неорганические соли, используемые в качестве антислеживателя, способствуют изменению формы кристаллов минеральных солей, следовательно, изменяются и свойства кристаллизующихся мостиков. Данные процессы влияют на снижение слеживаемости кристаллов производственных минеральных солей [22]. Перспективным является использование неорганических солей, которые могут связывать остаточную влагу в кристаллизационную, и тем самым снижать слеживаемость минеральных солей [45]. Ферроцианиды щелочных и щелочноземельных металлов используются для устранения слеживаемости хлоридов калия и натрия [46-48]. Ферроцианиды, присутствующие в растворе, влияют на образование кристаллов хлорида калия и натрия и структуру их поверхности, позволяют выдерживать пересыщение растворов хлорида калия и натрия, даже при снижении температуры на 10-18°C. Данный эффект влияет на параметры образования кристаллических мостиков при охлаждении получаемого продукта, что приводит к снижению слеживаемости хлорида калия. Описанные факторы значительно уменьшают слеживаемость хлорида калия при минимальном расходе ферроцианида, но использование данного антислеживателя ограничивается необходимостью устранения примесей хлоридов магния и кальция в продукте. Ферроцианид-ион взаимодействует с данными катионами солей, что снижает эффективность его работы. Чтобы устранить отрицательное воздействие солей хлоридов магния и кальция в продукт вводят полифосфаты или карбонат натрия. Для усиления эффективности работы антислеживателя к нему добавляют многоатомный спирт, например, глицерин, этилен- или пропиленгликоль [40].

Гидрофобизаторы при обработке продукта используются с целью создания на поверхности кристалла защитного покрытия, которое отталкивает воду. В качестве пленкообразующих веществ используют широкий ряд веществ: полистирол, содержащий 70% стирола; полиэтилен с молекулярным весом 3000-10000; сополимеры этилена, растворенные в толуоле; раствор алкидных и перхлорвиниловых смол; полиуретан. Существуют частично растворимые в воде гидрофобизаторы, к которым можно отнести: поливиниловый спирт;

поливинилацетат; эфиры полиакриловой кислоты; высокомолекулярные алифатические спирты; продукт конденсации окиси этилена с молекулярным весом 1200-1400; полиметакриловую кислоту и ее соли; поливинилпироллидон; полиэтиленоксид; продукт конденсации окиси пропилена с алифатическими кислотами, амидами и (или) аминами; полимеры на основе протеина. Применяются мочевино-формальдегидные смолы, которые полимеризуются прямо на поверхности кристаллов солей в присутствии добавок. Находят применение тетраметилциклотетросилоксан, этиленсиликонат натрия. Для большей эффективности данные соединения применяют совместно с ПАВ, инертными порошками, или неорганическими солями [40].

Комбинированными считаются добавки, которые содержат в своем составе различные виды антислеживающих реагентов. Комбинированные антислеживатели отличаются большим многообразием [42, 49-55].

Как показывает обзор научной и патентной литературы в качестве антислеживающих реагентов для хлорида калия могут использоваться различные соединения и их смеси. На ПАО «Уралкалий» для обработки галургического хлорида калия применяют два вида антислеживателя: плав первичных алифатических аминов с длиной углеводородной цепи $C_{12}-C_{22}$; водный раствор гексацианоферрата калия (ЖСК) или натрия (ЖСNa) с добавлением пылеподавателя. При использовании данных видов антислеживателей в промышленности проявляются определенные негативные последствия. При обработке продукта плавом амина наблюдается разрушение продукта при хранении на складе, сопровождающееся увеличением содержания пылевидных фракций (размером менее 0,1 мм) на 7 масс.%. При обработке продукта антислеживателем на основе ЖСК наблюдается деградация (снижается содержание ЖСК на KCl на 20%), которая приводит к увеличению слеживаемости продукта, изменению его цветности.

В литературных данных не обнаружено сведений о причинах повышения содержания пылевидных фракций KCl, обработанного плавом амина, при хранении на складе; а так же причинах деградации антислеживателя ЖСК.

1.6 Обоснование цели и задач исследования

На основании анализа научной и патентной литературы сформулированы цель и задачи исследований.

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.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА ПОЛУЧАЕМОГО ПРОДУКТА

2.1 Характеристики материалов

Характеристики основных материалов

При исследовании процесса акустического воздействия на суспензию КСІ использовали галургический продукт ПАО «Уралкалий» БКПРУ-4 (партия 1 и партия 2), получаемый на регулируемой вакуум-кристаллизационной установке (РВКУ) с содержанием основного вещества 95 масс.%. В таблице 2.1 представлен гранулометрический состав данного продукта.

Таблица 2.1 – Гранулометрический состав галургического КСІ ПАО «Уралкалий» БКПРУ-4, получаемый на РВКУ с содержанием основного вещества 95 масс.%

Размер фракции, мм	-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	+1,0
Содержание фракции, масс.% (партия 1)	0	0,01	17,11	72,68	10,2
Содержание фракции, масс.% (партия 2)	0,02	3,58	69,04	25,20	2,16

Хлористый калий представляет собой бесцветные кристаллы с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой, температура плавления – 770°C, истинная плотностью при 25°C составляет 1,987 г/см³. Растворимость в воде, масс.‰: 26,42 (25°C), 35,86 (100°C). Основной примесью, содержащейся в галургическом хлориде калия, является хлористый натрий. Хлористый натрий представляет собой бесцветные кристаллы с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой, температура плавления – 800°C, истинная плотностью при 25°C составляет 2,163 г/см³. Растворимость в воде, масс.‰: 26,45 (25°C), 27,98 (100°C) [56].

При проведении исследований способов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия использовали продукт, получаемый на

нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке (ВКУ) СКРУ-1 ПАО «Уралкалий». В таблице 2.2 представлен гранулометрический состав хлористого калия технического марки Б с содержанием основного вещества 98,2 масс.% (ТУ 2152-013-00203944-2011) СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».

Таблица 2.2 – Гранулометрический состав галургического KCl марки Б с содержанием основного вещества 98,2 масс.% (ТУ 2152-013-00203944-2011) ПАО «Уралкалий» СКРУ-1, получаемый на ВКУ

Размер фракции, мм	-0,094	-0,14 +0,094	-0,315 +0,14	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63
Содержание фракции, масс.%	3,77	7,53	66,67	20,34	1,69

В качестве жидкой фазы при проведении исследований акустического воздействия и процесса температурно-цикловой обработки суспензии KCl использовали насыщенный водный раствор хлорида калия, а так же раствор эвтонического состава по солям KCl и NaCl при температуре 25°C. Концентрация KCl в насыщенном водном растворе при 25°C составляет 26,42 масс.%; в растворе эвтонического состава при 25°C содержание KCl составляет 11,15 мас.%, NaCl – 20,37 мас.% [56].

При проведении исследований с обработкой хлорида калия антислеживателями использовали железистосинеродистый калий, первичные амины марок: стеариламин дистиллированный, «Armin HT», «АТЗ-С» и «Flotigam S». Амины имеют структурную формулу R-CH₂-NH₂, представляют собой парафинообразное вещество от белого до светло-желтого цвета [57].

Гексацианоферрат (II) калия (железистосинеродистый калий, ферроцианид калия, желтая кровавая соль, ЖСК) – комплексное соединение двухвалентного железа K₄[Fe(CN)₆], существующее обычно в виде тригидрата K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O. Тригидрат K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O имеет следующие характеристики: внешний вид – бледно-жёлтые кристаллы; плотность – 1,85 кг/л; растворимость в воде – 31,5 г/100 г при 25 °С; температура разложения – 400°C [58]. Содержание примесей соответствует требованиям ГОСТ 4207-75 [59].

Характеристики вспомогательных материалов, используемых при проведении исследований

В качестве вспомогательных веществ при приготовлении водного раствора антислеживателя на основе ЖСК использовали: дистиллированную воду в соответствие с требованиями ГОСТ Р 58144-2018 [60], кальцинированную соду марки Б производства АО «Березниковский содовый завод», низкомолекулярный полиэтиленгликоль ПЭГ-200М производства ООО «Завод синтанолов», карбамид марки Б производства филиала «Азот» АО «ОХК «УРАЛХИМ».

Кальцинированная сода марки Б производства АО «Березниковский содовый завод» представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворяется в воде. По характеристикам соответствует требованиям ГОСТ 5100-85 [61].

Низкомолекулярный полиэтиленгликоль ПЭГ-200М производства ООО «Завод синтанолов» представляет собой желтоватую жидкость. Формула: $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$. Имеет среднее значение молекулярной массы 180-220 г/моль, кинематическую вязкость 21-25 мм²/с при температуре 40°C, массовая доля воды не более 1 масс.%, массовая доля золы не более 0,2 масс.% [62].

Карбамид марки Б ((NH₂)₂CO) производства филиала «Азот» АО «ОХК «УРАЛХИМ» представляет собой гранулированный продукт белого цвета. По характеристикам соответствует требованиям ГОСТ 2081-2010 [63].

Для внесения микропримесей в хлорид калия использовали безводный хлорид кальция, шестиводный хлорид магния и шестиводный хлорид железа марок «х.ч.». При промывке осадков после фильтрации суспензий хлорида калия использовали ацетон в соответствии с требованиями ГОСТ 2603-79 [64].

2.2 Методики проведения лабораторных исследований

Методика проведения исследований политермической кристаллизации KCl при УЗ обработке суспензии

Проведение экспериментов по политермической кристаллизации из водного раствора хлорида калия при УЗ воздействии на суспензию осуществляли с использованием лабораторной установки представленной на рисунке 2.1.

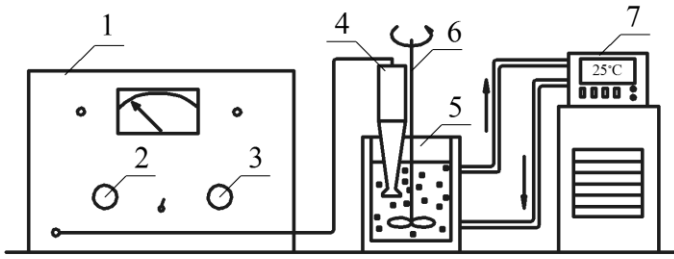


Рисунок 2.1 – Лабораторная установка для политермической кристаллизации КСl при УЗ воздействии на суспензию: 1 – генератор ультразвука УЗДН-1 У4.2; 2 – регулятор мощности; 3 – регулятор частоты ультразвука; 4 – экспоненциальный излучатель ультразвуковых колебаний; 5 – реактор с рубашкой; 6 – лопастная мешалка; 7 – программируемый жидкостный термостат «LAUDA RP 855 C»

Навеску хлорида калия марки «х.ч.» в количестве 101,75 г. помещали в 200 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Суспензию нагревали до 90°C со скоростью 2 градуса/минуту. После достижения заданной температуры раствор выдерживали в течение 5-ти минут. Концентрация КСl в полученном растворе соответствовала концентрации КСl в насыщенном растворе при 80°C. Затем полученный раствор охлаждали до 30°C со скоростью 2 градуса/минуту. После охлаждения суспензию выдерживали в течение 5-ти минут. На протяжении всего эксперимента производили перемешивание лопастной мешалкой со скоростью 300 оборотов в минуту [65].

Проведены следующие эксперименты:

1. Кристаллизация без использования УЗ обработки.
2. Кристаллизация с непрерывной УЗ обработкой частотой 22 кГц и относительной интенсивностью акустического воздействия 0,094 Вт/(г суспензии) в течение всего процесса кристаллизации.
3. Кристаллизация с непрерывной УЗ обработкой частотой 22 кГц и относительной интенсивностью акустического воздействия 0,156 Вт/(г суспензии) в течение всего процесса кристаллизации.

4. Кристаллизация с импульсной УЗ обработкой частотой 22 кГц и относительной интенсивностью акустического воздействия 0,094 Вт/(г суспензии) в течение 50% времени протекания процесса кристаллизации.

5. Кристаллизация с импульсной УЗ обработкой частотой 22 кГц и относительной интенсивностью акустического воздействия 0,094 Вт/(г суспензии) в течение 25% времени протекания процесса кристаллизации.

Методика проведения исследований диспергации хлорида калия

БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» при УЗ обработке суспензии

Исследования по диспергации КСl с использованием трубчатого излучателя УЗ колебаний проводили на установке, представленной на рисунке 2.2.

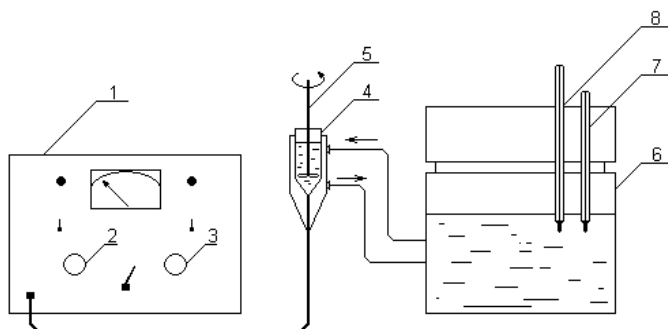


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки для диспергации хлорида калия при ультразвуковой обработке с использованием трубчатого излучателя: 1 – генератор ультразвука УЗДН-1 У4.2; 2 – регулятор мощности; 3 – регулятор частоты ультразвука; 4 – трубчатый излучатель ультразвуковых колебаний с рубашкой; 5 – лопастная мешалка; 6 – термостат; 7 – термометр термостата; 8 – контактный термометр

В трубчатый излучатель наливали заданный объем жидкой фазы, далее вносили необходимую навеску кристаллов хлорида калия для достижения необходимого массового соотношения фаз жидкость/твердое. Полученную суспензию при постоянном перемешивании подвергали ультразвуковой обработке заданной частотой и интенсивностью акустического воздействия в течение необходимого времени. Во время ультразвуковой обработки температуру

суспензии поддерживали постоянной за счет циркуляции воды в рубашке излучателя. Температура циркуляционной воды поддерживалась при помощи термостата.

Исследования по диспергации с использованием трубчатого излучателя проводили в два этапа. На первом этапе диспергации при ультразвуковой обработке подвергали хлорид калия марки «ч.д.а.». В качестве жидкой фазы при проведении исследований использовали ацетон, насыщенный водный раствор хлорида калия при температуре 25°C, водный раствор со степенью насыщения по хлориду калия 70% при температуре 25°C. В каждом опыте жидкую фазу брали объемом 30 мл. Массовое соотношение фаз жидкость/твердое при проведении исследований составляло 5/1, частота ультразвуковых колебаний – 44 кГц, температуру суспензии поддерживали равной 25°C. Варьируемыми параметрами были: относительная интенсивность ультразвуковой обработки – 0,400, 0,536 и 0,688 Вт/(г суспензии); продолжительность обработки – 2, 5 и 10 минут). При каждой продолжительности обработки проводили контрольный эксперимент без воздействия ультразвука.

На втором этапе исследований проводили ультразвуковую обработку галургического хлорида калия производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C. Массовое соотношение фаз жидкость/твердое составляло 5/1, при этом объем жидкой фазы в каждом опыте равнялся 30 мл. Варьируемыми параметрами были: частота ультразвуковых колебаний – 22 и 44 кГц; относительная интенсивность ультразвуковой обработки – 0,400, 0,536 и 0,688 Вт/(г суспензии); продолжительность обработки – 2, 4 и 6 минут. Так же при каждой продолжительности проводили контрольный эксперимент без воздействия ультразвука.

Исследования по диспергации хлорида калия с использованием экспоненциального излучателя ультразвуковых колебаний проводили на установке, изображенной на рисунке 2.1. В реактор с рубашкой наливали заданный объем жидкой фазы, после чего вносили необходимую навеску

кристаллов хлорида калия для достижения необходимого массового соотношения фаз жидкость/твердое. Полученную суспензию при постоянном механическом перемешивании со скоростью 300 оборотов в минуту подвергали ультразвуковой обработке заданной частотой и интенсивностью акустического воздействия в течение необходимого времени. Во время ультразвуковой обработки температуру суспензии поддерживали постоянной за счет циркуляции воды в рубашке реактора. Температура циркуляционной воды поддерживалась при помощи термостата. Исследования по диспергации с использованием экспоненциального излучателя проводили в три этапа.

На первом этапе исследований проводили ультразвуковую обработку галургического хлорида калия производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» (партия 1) в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C. Массовое соотношение фаз жидкость/твердое составляло 5/1, при этом объем жидкой фазы в каждом опыте составлял 100 мл. Варьируемыми параметрами были: частота ультразвуковых колебаний – 22 и 44 кГц; относительная интенсивность ультразвуковой обработки – 0,188, 0,250 и 0,313 Вт/(г суспензии); продолжительность обработки – 2, 4 и 6 минут. При каждой продолжительности проводили контрольный эксперимент без воздействия ультразвука.

На втором этапе исследований ультразвуковой обработке подвергали галургический хлорид калия производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» (партия 2) в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C. Массовое соотношение фаз жидкость/твердое составляло 5/1, частота ультразвуковых колебаний составляла 22 кГц. В качестве варьируемых параметров были выбраны следующие: относительная интенсивность ультразвуковой обработки – 0,094, 0,125, 0,156, 0,188, 0,250 и 0,313 Вт/(г суспензии); продолжительность обработки – 2, 4 и 8 минут.

На третьем этапе исследований УЗ обработке подвергали галургический хлорид калия производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» (партия 2) при массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 5/1, с использованием частоты ультразвуковых колебаний 22 кГц. В качестве жидкой фазы использовали водный

раствор эвтонического состава по хлориду калия и хлориду натрия при температуре 25°C. В качестве варьируемых параметров были выбраны следующие: относительная интенсивность ультразвуковой обработки – 0,094, 0,125 и 0,156 Вт/(г суспензии); продолжительность обработки – 2, 4 и 8 минут.

***Методика температурно-цикловогой обработки суспензии хлорида калия
СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»***

Для исследования процесса температурно-цикловогой обработки суспензии хлорида калия разработана установка, позволяющая изучать динамику процесса с регистрацией числа, формы и размера частиц кристаллизата непосредственно в ходе эксперимента. Установка изображена на рисунке 2.3 и состоит из программируемого термостата «LAUDA RP 855 C» (1), кристаллизатора с рубашкой (2), лопастной мешалки (3), зондовой системы видеомикроскопии «Mettler Toledo PVM Lasentec V819» (4) и компьютера (5).

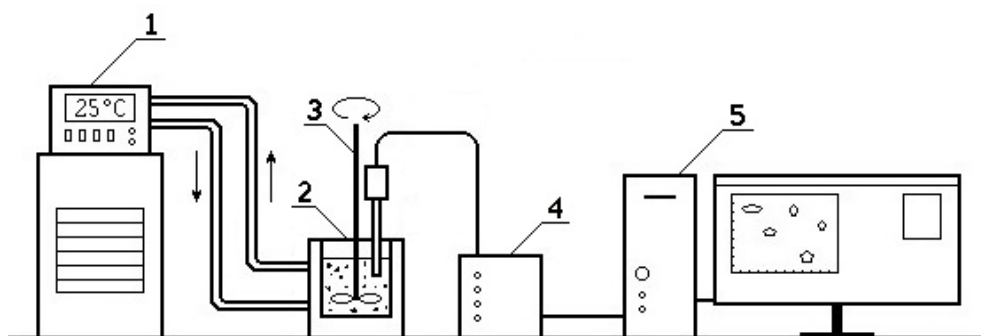


Рисунок 2.3 – Лабораторная установка для исследования процесса температурно-цикловогой обработки суспензии хлорида калия: 1 – программируемый жидкостный термостат «LAUDA RP 855 C»; 2 – кристаллизатор с рубашкой; 3 – лопастная мешалка; 4 – зондовая система видеомикроскопии «Mettler Toledo PVM Lasentec V819»; 5 – компьютер

Зондовая система лазерной видеомикроскопии PVM состоит из погружного датчика с 6 лазерами и блока управления и позволяет производить фотографирование микрокристаллов, 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 температурно-цикловой обработки обеспечивали за счет программированного нагревания и охлаждения теплоносителя, циркулировавшего в рубашке кристаллизатора [66].

Из галургического хлорида калия (не обработанного антислеживателем), произведенного на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с содержанием основного вещества 98,2 масс.%, перед проведением исследований были выделены 2 фракции: «-0,125» и «-0,071» мм. Отобранную фракцию хлорида калия помещали в раствор эвтонического состава при температуре 25°C по хлоридам калия и натрия в реакторе с рубашкой. Раствор эвтонического состава предварительно готовили из химически чистых KCl и NaCl, а так же дистиллированной воды. При проведении экспериментов массовое соотношение фаз жидкость/твердое составляло 1, 3, 5, 7, 10, 11, 11,28, 12, 13, 15, 17, 20 (объем жидкой фазы составлял 200 мл). Суспензия при постоянном механическом перемешивании лопастной мешалкой со скоростью 300 оборотов в минуту подвергалась колебательной температурной обработке. Колебания температур составляло 20, 30, 40 и 50°C (режимы 25-45-25, 25-55-25, 25-65-25, 25-75-25). Скорость нагревания и охлаждения суспензии составляла 1 и 2 градуса в минуту. При достижении максимальной и минимальной температуры суспензию термостатировали в течение 5-ти минут.

При помощи системы PVM через каждые 5°C проводили съемку частиц в суспензии со скоростью съемки 10 кадров в секунду. Общее количество кадров съемки для каждой температуры составляло 500. С использованием программного обеспечения «PVM On-line Image Acquisition», «Lasentec PVM Stat Acquisition» и «Lasentec PVM Stat Review» проводилась обработка полученных снимков частиц в суспензии во время температурно-цикловой обработки. При обработке снимков системы PVM определяли характеристики частиц в суспензии: средний числовой размер, медианный размер, количество регистрируемых частиц (в фокальной плоскости датчика системы), числовое распределение частиц по размерам.

**Методика обработки суспензии KCl острым паром и горячей водой на
стадии политермической кристаллизации**

Исследования политермической кристаллизации KCl при обработке суспензии острым паром проводили с использованием установки, представленной на рисунке 2.4.

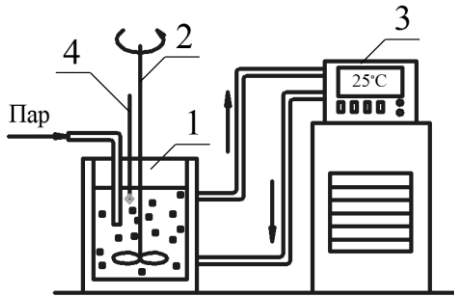


Рисунок 2.4 – Лабораторная установка исследования процесса политермической кристаллизации KCl при обработке суспензии острым паром: 1 – кристаллизатор с рубашкой; 2 – лопастная мешалка; 3 – программируемый жидкостный термостат «LAUDA RP 855 C»; 4 – контрольный термометр

В реактор с рубашкой наливали 200 мл дистиллированной воды, помещали необходимое количество химически чистого хлорида калия и хлорида натрия. Количество солей брали в количестве, необходимом для получения эвтонического раствора при температуре 80°C (концентрация KCl – 19,27 мас.%, NaCl – 17,12 мас.% [56]). Суспензию при постоянном перемешивании со скоростью 300 оборотов в минуту нагревали до температуры 90°C и выдерживали при данной температуре в течение 5-ти минут. Температура 90°C была выбрана для того чтобы обеспечить полное растворение солей в воде. После нагревания и выдержке при температуре 90°C раствор подвергали охлаждению со скоростью 2 градуса в минуту до температуры 30°C при постоянном механическом перемешивании. Температуру суспензии на всем протяжении эксперимента контролировали при помощи электронного термометра. При проведении лабораторных исследований осуществляли подачу острого пара с температурой 105°C при температурах суспензии 70, 60, 50 и 40°C. Расход пара (в пересчете на конденсат) при проведении исследований составлял 0,95 масс.% к исходному горячему раствору.

Подачу горячей воды с температурой 80°C осуществляли в суспензию на различных стадиях политермической кристаллизации в различном количестве: 1) подача воды в полном объеме перед охлаждением суспензии; 2) подача части общего количества воды перед охлаждением суспензии и подача остального количества воды при достижении заданной температуры (температура ввода второй части воды составляла 60, 50 и 40°C). Суммарное количество вводимой горячей воды во всех опытах составляло 5,41 масс.% относительно исходного горячего раствора.

Методика обработки сгущенной суспензии KCl СКРУ-1

ПАО «Уралкалий» острым паром и горячей водой после кристаллизации

При проведении исследований использовали технический галургический хлористый калий марки Б (ТУ 2152-013-00203944-2011) СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» не обработанный реагентами антислеживателями с содержанием основного вещества 98,2 масс.%. В качестве жидкой фазы использовали эвтонический раствор солей KCl и NaCl при температуре 25°C. Суспензию (при массовом соотношении фаз жидкость/твердое равно 1) подвергали механическому перемешиванию лопастной мешалкой в течение 7-ми минут в химическом стакане, при этом в начальный момент осуществляли ввод в суспензию острого пара с температурой 105°C или дистиллированной воды с температурой 80°C. Расход пара с температурой (в пересчете на конденсат) при проведении исследований составлял 1,62; 4,87; 8,11 и 11,36 % к массе жидкой фазы суспензии. Горячую воду вводили в количестве 2,70; 5,41; 8,11 и 10,82 % к массе жидкой фазы суспензии.

Методика разделения жидкой и твердой фаз после обработки суспензии хлорида калия

После проведения лабораторных исследований с УЗ обработкой суспензии, политермической кристаллизации, температурно-цикловой обработке и подаче острого пара или ввода горячей воды, твердую фазу отделяли от жидкой путем

фильтрации под вакуумом с последующей промывкой осадка ацетоном с использованием колбы Бюнзена и воронки Бюхнера. После промывки кристаллизат располагали тонким слоем и подвергали сушке при температуре 105°C [67] в течение 30 минут.

Методика лабораторных исследований причин изменения дисперсного состава KCl, обработанного плавом амина, при хранении под нагрузкой

При проведении лабораторных исследований причин изменения гранулометрического состава аминированного KCl при хранении на складе готовой продукции предварительно были приготовлены раствор солянокислого амина и раствор антислеживателя на основе ЖСК.

Для приготовления раствора солянокислого амина в химический стакан вносили навеску стеариламина, взятую на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Добавляли рассчитанное количество дистиллированной воды и химически чистой соляной кислоты. Концентрация солянокислого амина в растворе составляет 0,8 масс.%. Смесь при постоянном перемешивании лопастной мешалкой нагревали до температуры 80°C и выдерживали в течение одного часа. Полученный раствор солянокислого амина наносили на хлорид калия.

Для приготовления раствора антислеживателя на основе ЖСК в химический стакан вносили навеску кальцинированной соды, взятую на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Добавляли рассчитанное количество воды. При постоянном механическом перемешивании после полного растворения соды в раствор вносили рассчитанное количество ЖСК и пылеподавателя. Состав получаемого раствора антислеживателя: кальцинированная сода – 5,3 масс.%, ЖСК – 2 масс.%, пылеподаватель – 16,7 масс.%. Раствор приготавливался при температуре 25°C.

Нанесение антислеживателя на галургический хлорид калия производства СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с содержанием основного вещества 98,2 масс.%

осуществляли с использованием лабораторной установки, представленной на рисунке 2.4.

В кристаллизатор вносили 100 г галургического хлорида калия производства СКРУ-1 ПАО «Уралкалий». За счет циркуляции теплоносителя в рубашке кристаллизатора хлорид калия при постоянном механическом перемешивании нагревали до 80°C. Температуру хлорида калия контролировали при помощи контрольного термометра. После этого в хлорид калия вносили антислеживатель. В качестве антислеживателя при проведении исследований использовали: плав амина (стеариламин дистиллированный, «Armin НТ», «АТЗ-С» и «Flotigam S»), раствор солянокислого амина и раствор на основе ЖСК. После внесения антислеживателя КСl перемешивали в течение 30 минут для равномерного распределения антислеживателя по поверхности кристаллов. В случае обработки плавом амина после обработки КСl подвергали охлаждению до температуры 25°C. Расход антислеживателя при проведении исследований составлял 100 и 300 г/т КСl (при использовании растворов пересчет осуществлялся на солянокислый амин и ЖСК). Обработанный продукт выдерживали под статической нагрузкой в течение 24 часов. Нагрузка, прилагаемая на соль при хранении, составляла 3 кг на 100 г хлорида калия. Эффект разрушения кристаллов после выдержки оценивали по изменению гранулометрического состава КСl, который определяли ситовым методом [68].

***Методика лабораторных исследований причин деградации
антислеживателя на основе ЖСК и методов снижения данного эффекта***

Обработке антислеживателя на основе ЖСК при проведении исследований подвергали необработанный реагентами хлорид калия производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» с содержанием основного вещества 98 масс.%. Методика приготовления раствора антислеживателя на основе раствора ЖСК представлена ранее, с тем отличием, что продолжительность механического перемешивания после внесения раствора антислеживателя составляла 15 минут.

При проведении исследования причин деградации ЖСК использовали растворы антислеживателя с концентрацией ЖСК равной 2, 5 и 10 масс.% (при постоянной концентрации кальцинированной соды и пылеподавателя в растворе, представленной ранее).

При проведении исследований методов снижения эффекта деградации ЖСК на хлориде калия в раствор антислеживателя вносили добавку карбамида с частичным замещением соды. Порядок ввода реагентов в раствор был следующим: кальцинированная сода, карбамид, ЖСК, пылеподаватель. Концентрация карбамида в растворе антислеживателя составляла: 0,2, 0,5 и 2 масс.%. Нанесение раствора антислеживателя на хлорид калия осуществляли с использованием лабораторной установки, представленной на рисунке 2.4 при температуре 25°C.

После обработки антислеживателем хлорид калия делили на 4 равные по массе части и каждая из них помещалась в чашку Петри равномерным слоем. Одну из частей хлорида калия оставляли на воздухе при комнатной температуре, остальные три части подвергали термической обработке в течение 1 часа. Термическую обработку проводили в сушильном шкафу, предварительно разогретом до необходимой температуры. При исследовании причин деградации ЖСК температура обработки составляла 60, 80 и 120°C; при проведении исследований методов снижения эффекта деградации ЖСК температура обработки составляла 60, 80 и 100°C. По завершению термической обработки хлорид калия охлаждали до комнатной температуры. Далее проводили анализ содержания ЖСК на хлориде калия.

Методика внесения микропримесей в хлорид калия

При проведении исследований причин изменения цветности КС1, обработанного антислеживателем на основе ЖСК осуществляли внесение микропримесей в хлорид калия производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» с содержанием основного вещества 98 масс.% необработанный реагентами антислеживателями. Предварительно были приготовлены водные растворы

хлоридов кальция, магния и железа различной концентрации. В качестве реагентов использовали химически чистые реактивы: безводный $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дистиллированную воду. Концентрации растворов была рассчитана таким образом, чтобы при внесении 5 мл раствора в 400 г хлорида калия содержание элементов Ca, Mg и Fe увеличивалось на 0,015, 0,030 и 0,045 масс.% [68]. В пересчете на шестиводные кристаллогидраты хлоридов Ca, Mg и Fe увеличение содержания примесей при обработке составляло: по $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,125, 0,250, 0,375 масс.%; для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,082, 0,164, 0,246 масс.%; для $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,073, 0,146, 0,219 масс.%.

Внесение растворов хлоридов кальция, магния и железа осуществляли с помощью лабораторной установки, представленной на рисунке 2.4. В 400 г хлорида калия вносили 5 мл раствора соли (хлорида кальция, хлорида магния, хлорида калия) и осуществляли механическое перемешивание для равномерного распределения раствора по хлориду калия в течение 30 минут. Далее хлорид калия сушили в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 30 минут, после сушки KCl охлаждали до комнатной температуры.

2.3 Методики исследования характеристик хлорида калия

При исследовании процессов политермической кристаллизации, ультразвуковой, температурно-цикловой обработки, введения в суспензию острого пара и горячей воды, а так же причин изменения дисперсного состава KCl, обработанного плавом амина, осуществляли измерение гранулометрического состава хлорида калия ситовым методом согласно ГОСТ [69].

При проведении исследований причин деградации антислеживателя на основе ЖСК и методов снижения данного эффекта, а так же причин изменения цветности продукта осуществляли измерение содержания ЖСК на хлориде калия фотоколориметрическим методом. Содержание ЖСК в растворе антислеживателя определяли титрометрическим методом. Так же при проведении исследований определяли гигроскопичность и слеживаемость хлорида калия.

Анализ морфологии поверхности хлорида калия осуществляли с использованием методов электронной и оптической микроскопии. Элементный состав определяли методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Фазовый состав изучали с использованием метода дифракции рентгеновских лучей. Для проведения анализов использовалось оборудование: электронный микроскоп «Hitachi S-3400N», оптический микроскоп «Carl Zeiss AxioImagerZ2m», энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8100P «Shimadzu», рентгеновский дифрактометр XRD-7000 «Shimadzu».

Методика измерения гранулометрического состава хлорида калия ситовым методом

Гранулометрический состав определяли согласно ГОСТ [69] с использованием виброгрохота «Экрос ПЭ-6800». Продолжительность рассеивания составляла 20 минут. При проведении исследований использовали сита с размером от 0,071 до 1,25 мм согласно ГОСТ [70]. Средний массовый размер частиц рассчитывали по формуле:

$$d_{CP} = m_1 \cdot d_1 + m_2 \cdot d_2 + \dots + m_n \cdot d_n \quad (2.1)$$

где m_i – массовое содержание фракции, доли единицы; d_i – средний размер фракции, мм.

Методика определения гигроскопичности хлорида калия

Определение гигроскопичности KCl, обработанного антислеживателем, осуществляли с использованием эксикаторного метода. Для этого на дно эксикатора наливали серную кислоту с концентрацией 25,23 масс.%, обеспечивающей относительную влажность воздуха 80% [71]. В предварительно взвешенный сухой бюкс помещали навеску хлорида калия. Бюкс с хлоридом калия взвешивали и помещали в эксикатор на 24 часа. По прошествии 24 часов бюкс с хлоридом калия извлекали из эксикатора и взвешивали. Взвешивание проводили на аналитических весах с дискретностью 0,0001 г. Гигроскопичность хлорида калия (W_C) рассчитывали по формуле:

$$W_C = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100 \quad (2.2)$$

где m_1 – масса хлорида калия с бюксом после выдержки в эксикаторе, г.; m_2 – масса бюкса с сухим хлоридом калия до помещения в эксикатор, г; m_3 – масса сухого бюкса, г.

Методика определения содержания ЖСК в растворе антислеживателя

Определение содержания ЖСК в растворе антислеживателя осуществляли титриметрическим методом. Метод основан на реакции осаждения гексацианоферрата (II) ионами цинка с образованием белого осадка и последующем окрашивании в серовато-фиолетовый цвет в присутствии индикатора (дифениламина).

Методика определения содержания ЖСК на частицах хлорида калия

Содержание ЖСК на частицах хлорида калия после обработки раствором антислеживателя (пункт 2.2) определяли фотоколориметрическим методом. Данный метод основан на взаимодействии в кислой среде ионов гексацианоферрата (II) и иона железа (III) с образованием окрашенного в голубой цвет комплексного соединения гексацианоферрата железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ («берлинская лазурь») и измерении оптической плотности полученного раствора гексацианоферрата железа на фотоколориметре при длине волны $\lambda=700$ нм. Измерение оптической плотности проводили с использованием фотометра фотоэлектрического КФК-3. Полученные значения оптических плотностей пересчитывали на массовую долю ЖСК по предварительно построенной градуировочной кривой.

Методика определения элементного состава образцов

Элементный состав твердых и жидких образцов определяли с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Данный метод основан на излучении атомами флуоресцентного рентгеновского

излучения при облучении образца рентгеновским излучением. Атомы каждого элемента испускают характеристическое излучение, обладающее определенной для элемента длиной волны и энергией [72]. Для проведения анализа использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8100P «Shimadzu» с анодом рентгеновской трубки из родия. Внешний вид спектрометра представлен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8100P «Shimadzu»

При проведении анализа образец помещался в кювету (снизу которой располагалась пленка из полипропилена толщиной 5 мкм), представленную на рисунке 2.6.

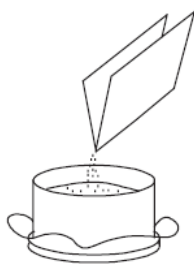


Рисунок 2.6 – Внесение анализируемого образца в кювету

Кювета с образцом помещалась в камеру спектрометра. Анализ твердых образцов проводили в вакууме, жидких – в среде гелия. При проведении анализов определяли содержание элементов в образце, начиная с натрия (Na^{11}) в периодической таблице химических элементов. Для расчета содержания элементов в образце использовали метод фундаментальных параметров. По завершению анализа программное обеспечение спектрометра выдает результаты в

виде регистрируемого спектра и таблицы с измеренным содержанием элементов. Идентификация пиков на спектре и расчет количественного содержания элементов осуществлялся в автоматическом режиме программным обеспечением «PCEDX Pro» спектрометра.

Методика определения фазового состава твердых образцов

Определение фазового состава твердых образцов проводили с использованием метода дифракции рентгеновских лучей. В основе данного метода лежит условие Вульфа-Брэгга [73-75]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.3)$$

где d – межплоскостное расстояние, ангстрем; θ – угол отражения дифрагированного рентгеновского излучения, градусы; λ – длина волны рентгеновского излучения, ангстрем; n – порядок дифракции.

При проведении анализа использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000 фирмы «Shimadzu» с материалом анода рентгеновской трубки из меди. Для отделения $K\beta$ составляющей рентгеновского излучения при проведении анализов использовался монохроматор. Расшифровку полученных дифрактограмм образцов проводили с использованием базы данных «ICDD PDF-4+». Внешний вид дифрактометра представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Внешний вид дифрактометра XRD-7000 «Shimadzu»

Сухой образец измельчали в агатовой ступке и наносили в специальную подложку с выемкой в верхней части. При помощи предметного стекла производили выравнивание поверхности образца. Подложку с нанесенным образцом устанавливали в гониометр дифрактометра в центр держателя образца.

В программном обеспечении «XRD 6000/7000 Ver. 5.21» задавали параметры проведения анализа, проводили обработку и расшифровку дифрактограмм образцов.

Методика исследования структуры поверхности образцов с использованием сканирующей электронной микроскопии

Исследование структуры поверхности твердых образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S-3400N «НИТАСНІ» с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы «BRUKER». Принцип действия растрового электронного микроскопа (РЭМ) основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов. Данные эффекты служат основой для получения информации о рельефе поверхности образца, химическом составе [75, 76]. Внешний вид электронного микроскопа представлен на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения S-3400N «НИТАСНІ»

В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца порождаются новые потоки электронов и излучения. Основными из них являются потоки отраженных и вторичных электронов, Оже-электроны, электроны поглощенные и прошедшие через образец. Также возбуждаются катодолуминесценция и рентгеновское излучение. Для анализа состояния поверхности используется эмиссия вторичных и отраженных электронов.

Для проведения анализа на электронном микроскопе образец приклеивали с помощью двухстороннего токопроводящего скотча к держателю. Держатель помещали в камеру электронного микроскопа. Исследование образца проводили в нескольких областях его поверхности. Микрофотографии получали при регистрации обратно рассеянных электронов (BSE) и вторичных электронов (SE)

Методика определения слеживаемости хлорида калия

Определение слеживаемости хлорида калия осуществляли с использованием анализатора «ACAP EASY». Внешний вид анализатора представлен на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Внешний вид анализатора «ACAP EASY»

Принцип действия анализатора основан на нагружении сыпучего материала объемом 45 см^3 с усилием 3000 Н поршнем диаметром 35 мм в течение 10 минут. Измерение слеживаемости проводят в два этапа. Первый этап визуальный,

заключается в определении наличия или отсутствия сформировавшегося под воздействием нагрузки брикета из сыпучего материала. Второй этап заключается в измерении силы в ньютонах, при которой происходит разрушение брикета, и степени уплотнения брикета в миллиметрах (может также выражаться в процентах) по разнице высоты сформировавшегося брикета и высоты брикета в момент разрушения, для характеристики слеживаемости исследуемого материала [77]. Чем выше усилие сжатия, необходимое для разрушения брикета цилиндра удобрения, тем больше величина слеживаемости продукта.

Методика оценки цветности хлорида калия

Цветность образцов хлорида калия оценивали фотографированием хлорида калия с использованием фотоаппарата EOS 1100D фирмы «Canon» при одинаковой освещенности на различных стадиях обработки KCl с последующим сравнением полученных фотографий на мониторе персонального компьютера.

3 ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА УЗ ОБРАБОТКИ И ТЕМПЕРАТУРНО-ЦИКЛОВОЙ ОБРАБОТКИ СУСПЕНЗИИ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХЛОРИДА КАЛИЯ

На БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» хлорид калия производится в 7-ми ступенчатой регулируемой вакуум-кристаллизационной установке (РВКУ). Получаемый на данной установке продукт является крупнокристаллическим. В зависимости от условий проведения процесса кристаллизации, получаемый продукт имеет средний размер до 0,79 мм. Крупные размеры кристаллов снижают потребительский спрос на данный вид продукции, поскольку для конверсионной переработки хлорида калия в другие вещества целесообразно использовать мелкокристаллический продукт. Целесообразность использования мелкокристаллического продукта при конверсионной переработке хлорида калия объясняется тем, что кристаллы меньших размеров имеют большую величину поверхности и за счет этого растворяются быстрее. Конструктивные особенности РВКУ не позволяют осуществлять производство мелкокристаллического продукта с возможностью оперативного варьирования размеров получаемого хлорида калия, что в свою очередь снижает потребительский спрос на данный вид продукта.

Из анализа научной и патентной литературы установлено, что известные способы уменьшения размеров кристаллов (изменение режимов работы РВКУ, введение на стадии кристаллизации добавок-модификаторов, механическое измельчение крупнокристаллического KCl [8, 9, 78-80]) имеют существенные недостатки.

В настоящее время в препаративной химии, фармацевтике и нанотехнологиях для диспергации материалов широко используют ультразвук [25-27]. Несмотря на широкий спектр применения УЗ обработки в промышленности, в литературных источниках не рассматривается возможность ее применения для оперативного варьирования размеров KCl, получаемого в

РВКУ. Для установления данного влияния проведены лабораторные исследования, в которых изучалось влияние продолжительности обработки, интенсивности ультразвукового воздействия, объема обрабатываемой суспензии на дисперсный состав КС1. При проведении лабораторных исследований УЗ обработке подвергалась суспензия КС1, образующаяся в процессе политермической кристаллизации, и суспензия полупродукта КС1, получаемая после РВКУ.

3.1 Исследование влияния УЗ обработки на гранулометрический состав хлорида калия в процессе политермической кристаллизации

В процессе политермической кристаллизации при охлаждении с 90 до 30°C со скоростью охлаждения 2 градуса/минуту осуществляли непрерывное и импульсное УЗ воздействие с частотой 22 кГц. Относительную интенсивность ультразвукового воздействия определяли по формуле:

$$I_{\text{отн}} = I \cdot S / m \quad (3.1)$$

где I – интенсивность ультразвука, Вт/см²; S – площадь поверхности излучателя, см²; m – масса обрабатываемой суспензии, г.

В таблицах 3.1 и 3.2 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия, полученного политермической кристаллизацией при ультразвуковом воздействии на суспензию.

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав хлорида калия, полученного политермической кристаллизацией, при непрерывном ультразвуковом воздействии на суспензию

I _{отн} , Вт/(г суспензии)	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)						Средний массовый размер, мм
	-0,071	-0,14 +0,071	-0,355 +0,14	-0,63 +0,355	-1,0 +0,63	-1,25 +1,0	
0	0,00	0,40	25,26	59,61	13,15	1,59	0,48
0,094	10,22	51,70	37,16	0,65	0,24	0,04	0,16
0,156	15,97	60,67	22,10	0,84	0,34	0,08	0,13

Таблица 3.2 – Гранулометрический состав хлорида калия, полученного политермической кристаллизацией, при импульсном ультразвуковом воздействии на суспензию (относительная интенсивность УЗ воздействия 0,094 Вт/(г суспензии))

Продолжительность УЗ воздействия, % от продолжительности кристаллизации	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)						Средний массовый размер, мм
	-0,071	-0,14 +0,071	-0,355 +0,14	-0,63 +0,355	-1,0 +0,63	-1,25 +1,0	
0	0	0,40	25,26	59,61	13,15	1,59	0,48
25	0,97	9,75	78,15	16,72	0,59	0,08	0,29
50	1,76	14,79	82,94	7,90	0,21	0,08	0,26
100	10,22	51,70	37,16	0,65	0,24	0,04	0,16

На рисунке 3.1 представлены дифференциальные кривые массового распределения частиц КСl по размерам после политермической кристаллизации при УЗ воздействии на суспензию.

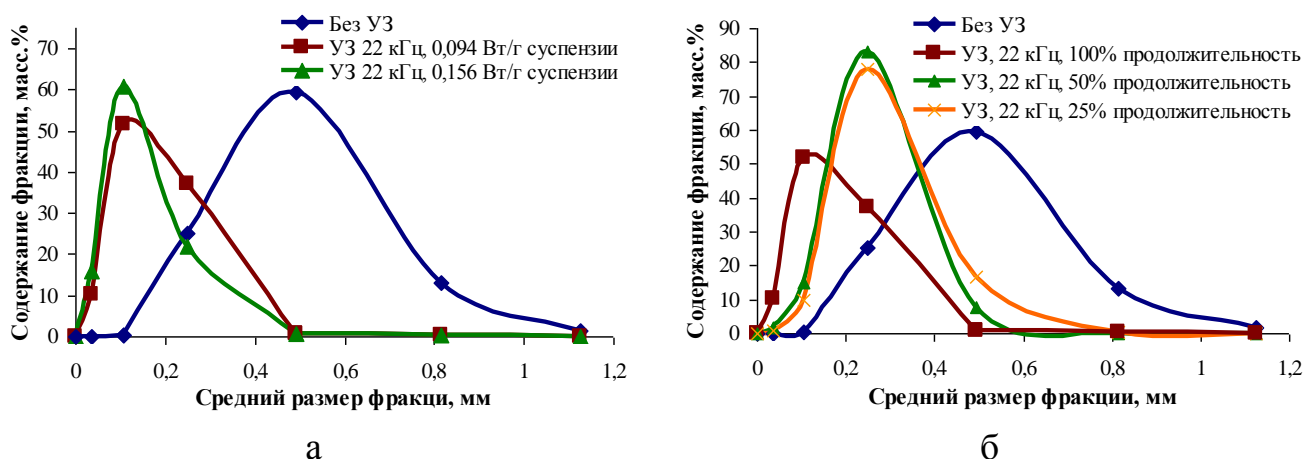


Рисунок 3.1 – Дифференциальные кривые массового распределения частиц КСl по размерам после политермической кристаллизации при УЗ воздействии на суспензию: а – при непрерывном УЗ воздействии различной интенсивности, б – при импульсном УЗ воздействии относительной интенсивностью 0,094 Вт/(г суспензии)

Результаты измерения гранулометрического состава КСl показывают, что при увеличении относительной интенсивности УЗ воздействия снижается размер частиц кристаллизата. Эффект уменьшения размеров частиц объясняется

кавитацией, которая разрушает слабые кристаллизационные связи, и тем самым создается большее количество центров кристаллизации в суспензии. При непрерывной УЗ обработке на всем протяжении политермической кристаллизации КСl в продукте преобладает фракция с размером от 0,071 до 0,14 мм. При импульсной УЗ обработке (25 и 50% от продолжительности кристаллизации) в продукте преобладают частицы КСl с размером от 0,14 до 0,355 мм [65].

Таким образом, использование режима непрерывной УЗ-обработки на стадии политермической кристаллизации при мощности 0,156 Вт/г является самым эффективным режимом получения частиц КСl с высокой дисперсностью. Объясняется это тем, что УЗ обработка вызывает как ускорение процесса зародышеобразования, так и предотвращением протекания процесса агломерации частиц КСl. Импульсная УЗ обработка позволяет сократить энергозатраты и получать заданную дисперсность частиц продукта КСl.

3.2 Исследование влияния режимов УЗ обработки суспензии хлорида калия на гранулометрический состав продукта

Проведенные лабораторные исследования, представленные ранее, показали, что в процессе политермической кристаллизации УЗ обработка оказывает существенное влияние на размеры получаемых частиц КСl, за счет интенсификации зародышеобразования и разрушения формируемых агломератов частиц. Эффективность влияния УЗ обработки на дисперсный состав частиц КСl зависит так же от природы жидкой среды, вида УЗ излучателя, длительности и частоты УЗ обработки. Природа (водный и неводный растворитель) и плотность жидкой среды влияют как на скорость распространения УЗ волн [25-27], взаимодействие растворителя с диспергируемыми частицами, так и на конечный эффект диспергации частиц. По этой причине на первом этапе лабораторных исследований проводили процесс УЗ обработки КСl реактивной чистоты (для исключения влияния примесей) в различных жидких средах. При проведении

исследований по изучению указанных факторов использовали два вида излучателя УЗ: трубчатый и экспоненциальный.

В таблицах 3.3-3.6 представлены результаты по диспергации хлорида калия марки ч.д.а. при УЗ обработке с частотой 44 кГц с использованием трубчатого излучателя в различных средах (массовое соотношение фаз Ж/Т равно 5/1).

Таблица 3.3 – Значения среднего размера частиц хлорида калия марки ч.д.а. после УЗ обработки с частотой 44 кГц с использованием трубчатого излучателя в различных средах

Жидкая фаза	Условия обработки кристаллизата	τ , мин	d_{cp}	K_{cp}
Ацетон	Контрольный режим (механическое перемешивание)	2	0,209	1,089
		5	0,217	1,130
		10	0,212	1,104
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,4 Вт/(г суспензии)	2	0,192	1,000
		5	0,180	0,938
		10	0,173	0,901
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,536 Вт/(г суспензии)	2	0,185	0,964
		5	0,159	0,828
		10	0,143	0,745
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,688 Вт/(г суспензии)	2	0,168	0,875
		5	0,146	0,760
		10	0,143	0,745
Насыщенный раствор хлорида калия	Контрольный режим (механическое перемешивание)	2	0,318	1,656
		5	0,323	1,682
		10	0,254	1,323
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,4 Вт/(г суспензии)	2	0,206	1,073
		5	0,157	0,818
		10	0,145	0,755
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,536 Вт/(г суспензии)	2	0,144	0,750
		5	0,150	0,781
		10	0,146	0,760
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,688 Вт/(г суспензии)	2	0,133	0,693
		5	0,151	0,786
		10	0,151	0,786
Разбавленный раствор хлорида калия	Контрольный режим (механическое перемешивание)	2	0,223	1,161
		5	0,222	1,156
		10	0,241	1,255
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,4 Вт/(г суспензии)	2	0,144	0,750
		5	0,138	0,719
		10	0,110	0,573
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,536 Вт/(г суспензии)	2	0,146	0,760
		5	0,141	0,734
		10	0,178	0,927
	Механическое перемешивание с УЗ обработкой относительной интенсивностью 0,688 Вт/(г суспензии)	2	0,156	0,813
		5	0,127	0,661
		10	0,110	0,573

В таблице: τ – продолжительность обработки; $d_{ср}$ – средний массовый размер частиц; $K_{ср}$ – коэффициент изменения среднего размера частиц, вычисляемый по формуле: $K_{ср} = d_{ср}/d_{ср_{контр}}$ ($d_{ср_{контр}}$ – средний массовый размер частиц, получаемых в контрольном режиме).

Таблица 3.4 – Гранулометрический состав частиц хлорида калия марки ч.д.а., полученных после УЗ обработки с частотой 44 кГц и использованием трубчатого излучателя в среде ацетона

Югн, Вт/(г суспензии)	Продолжительность обработки, мин	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)			
		-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-0,9 +0,63
0	2	26,35	65,84	6,79	1,02
	5	20,75	68,98	9,41	0,86
	10	17,90	71,04	10,30	0,76
0,4	2	17,75	72,61	8,93	0,71
	5	23,41	68,84	5,36	2,39
	10	32,30	61,17	5,10	1,43
0,536	2	34,71	60,47	4,11	0,70
	5	15,72	77,13	6,47	0,68
	10	42,08	52,75	4,24	0,94
0,688	2	48,01	48,78	2,43	0,78
	5	37,89	54,21	7,45	0,45
	10	28,51	63,29	7,55	0,66

Таблица 3.5 – Гранулометрический состав хлорида калия марки ч.д.а., полученного после УЗ обработки с частотой 44 кГц и использованием трубчатого излучателя в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при 25°C

Югн, Вт/(г суспензии)	Продолжительность обработки, мин	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)			
		-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-0,9 +0,63
0	2	11,60	55,71	20,89	11,80
	5	9,09	55,73	25,80	9,39
	10	16,97	64,16	13,66	5,21
0,4	2	38,33	45,27	12,28	4,12
	5	68,09	18,57	8,25	5,10
	10	72,90	14,47	8,76	3,87
0,536	2	67,00	22,14	8,48	2,38
	5	75,76	13,65	8,48	2,11
	10	79,06	10,06	7,97	2,91
0,688	2	73,41	16,00	8,38	2,22
	5	74,33	11,58	8,97	5,12
	10	76,91	10,17	9,07	3,85

Таблица 3.6 – Гранулометрический состав частиц хлорида калия марки ч.д.а., полученного после УЗ обработки с частотой 44 кГц и использованием трубчатого излучателя в среде разбавленного водного раствора хлорида калия при 25°C (степень насыщения по KCl – 70%)

I _{отн} , Вт/(г суспензии)	Продолжительность обработки, мин	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)			
		-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-0,9 +0,63
0	2	26,41	57,94	11,44	4,22
	5	29,87	56,51	10,93	2,69
	10	23,66	56,32	16,58	3,44
0,4	2	57,54	35,51	5,16	1,79
	5	59,90	32,84	6,20	1,06
	10	75,29	19,48	4,17	1,06
0,536	2	68,00	20,91	7,66	3,43
	5	70,39	18,67	7,84	3,10
	10	69,59	11,23	10,46	8,72
0,688	2	63,12	24,72	8,41	3,75
	5	74,59	16,53	6,15	2,73
	10	73,32	10,09	7,81	8,78

Из анализа результатов по диспергации хлорида калия следует, что механическое перемешивание без ультразвуковой обработки в среде ацетона приводит к незначительному увеличению размеров частиц. При этом увеличение длительности перемешивания с 2-х до 10-ти минут мало влияет на изменение среднего массового размера [81]. Таким образом, можно заключить, что при механическом перемешивании без ультразвуковой обработки в среде ацетона, не растворяющего хлорид калия, изменение среднего размера практически не происходит. При использовании ультразвуковой обработки происходит уменьшение среднего размера частиц за счет воздействия ультразвука на агрегированные частицы и разрушения более крупных фракций с размером от 0,315 до 0,125 мм.

В то же время в насыщенном растворе KCl с повышением длительности перемешивания суспензии без ультразвуковой обработки с 2-х до 10-ти минут происходит снижение содержания мелких фракций и увеличение содержания крупных частиц за счет эффекта Оствальдовского созревания и агломерации [9]. При ультразвуковой обработке суспензии в среде насыщенного раствора

происходит существенное увеличение содержания мелкой фракции размером менее 0,125 мм в 1,77–4,53 раза.

В отличие от измельчения частиц хлорида калия в среде ацетона, в насыщенном растворе измельчение частиц происходит при меньших значениях мощности и с более высоким коэффициентом измельчения [81]. Причиной этого является более высокая интенсивность ультразвука в среде насыщенного раствора. Как известно [82] интенсивность ультразвука (величина звуковой энергии, приходящаяся на единицу площади) выражается в виде:

$$I = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot C \cdot Y^2 \cdot f^2 \quad (3.2)$$

где ρ – плотность среды, кг/м³; C – скорость ультразвука в среде, м/с; Y – амплитуда колебаний, м; f – частота колебаний ультразвуковых волн, Гц.

Поскольку плотность ацетона (792 кг/м³ [64]) меньше плотности насыщенного раствора соли (1167–1181 кг/м³ [56]), а скорость звука в органических жидкостях ниже, чем в водных средах, то при прочих равных условиях интенсивность действия ультразвука в среде насыщенного раствора будет выше, чем в среде ацетона. При повышении мощности акустического воздействия при одной и той же продолжительности обработки происходит увеличение содержания мелкокристаллической фракции в полученном продукте и снижение размеров кристаллов.

При ультразвуковой обработке в насыщенном растворе происходит образование кавитационных полостей, кольцевых вихрей, действующих на приповерхностные частицы в агрегатах. При схлопывании полостей, содержащих пар и раствор, на границе раздела фаз жидкость–твердое возникают большие градиенты давлений и температур [25-27].

Анализ результатов измерения плотности раствора свидетельствует о том, что раствор соли KCl после ультразвуковой обработки становится пересыщенным. Так при обработке в акустическом поле относительной интенсивности 0,688 Вт/(г суспензии) в течение 10 минут плотность раствора увеличивается с 1,167 до 1,181 г/см³, что указывает на то, что диспергированные микрочастицы переходят в жидкую фазу, то есть растворяются в насыщенном

растворе. Плотность раствора может увеличиться так же за счет повышения температуры раствора, происходящего в результате поглощения энергии ультразвука раствором [25].

Анализ результатов обработки хлорида калия в разбавленном растворе показывает, что механическое перемешивание без ультразвуковой обработки приводит к увеличению среднего размера частиц за счет растворения мелких частиц. Движущей силой этого процесса является разность концентраций насыщенного и разбавленного растворов. Так, при увеличении длительности перемешивания с 2-х до 10-ти минут средний размер кристаллов возрастает с 0,223 до 0,241 мм. С увеличением же мощности акустического воздействия и длительности обработки происходит уменьшение среднего размера частиц, существенно возрастает содержание мелкой фракции (до 73%). При этом средний размер кристаллов не изменяется и составляет 0,11 мм. Вследствие того, что маточный раствор является разбавленным, наблюдается снижение выхода кристаллизата (при длительной обработке выход снижается на 50%) [81].

Поскольку эффективность УЗ диспергации существенно зависит от прочности агрегатов, то представляет интерес исследовать УЗ диспергацию частиц KCl, полученных в процессе кристаллизации (на выходе из последней ступени РВКУ). В связи с этим были проведены лабораторные исследования, направленные на изучение влияния УЗ обработки на дисперсный состав частиц KCl, отобранных из последней ступени в РВКУ БКПРУ-4.

В таблицах 3.7-3.8 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после УЗ обработки различной частоты и вида излучателя при массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 5/1 в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C.

Таблица 3.7 – Гранулометрический состав хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после УЗ обработки с использованием трубчатого излучателя с частотой 22 и 44 кГц

Частота УЗ обработки, кГц	τ , мин	$I_{\text{УЗ}}$, Вт/(г суспензии)	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)					$d_{\text{ср}}$, мм
			-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	+1,0	
Исходный	0	0	0	0,01	17,11	72,68	10,2	0,79
22	2	0	0	0,10	12,95	77,75	9,2	0,80
22	2	0,400	0,84	4,73	32,05	55,47	6,91	0,69
22	2	0,536	2,47	5,84	42,07	47,13	2,49	0,63
22	2	0,688	7,68	17,54	49,56	24,33	0,89	0,49
22	4	0	0,11	0,09	10,15	72,87	16,78	0,83
22	4	0,400	9,58	18,85	40,15	29,05	2,37	0,50
22	4	0,536	14,46	24,15	44,31	15,53	1,55	0,42
22	4	0,688	7,57	12,60	29,05	44,06	6,72	0,60
22	6	0	0,25	0,10	19,4	67,58	12,67	0,79
22	6	0,536	18,48	22,84	42,1	15,37	1,21	0,40
44	2	0	0	0,10	12,95	77,75	9,20	0,80
44	2	0,400	0,26	0,13	16,18	74,52	8,91	0,78
44	2	0,536	3,15	0,93	14,33	68,7	12,89	0,78
44	2	0,688	1,26	2,34	25,89	64,84	5,67	0,72
44	4	0	0,11	0,09	10,15	72,87	16,78	0,83
44	4	0,400	2,89	3,76	31,42	54,66	7,27	0,69
44	4	0,536	5,85	6,43	33,52	51,52	2,68	0,63
44	4	0,688	6,62	1,13	21,02	65,94	5,29	0,70
44	6	0	0,25	0,10	19,4	67,58	12,67	0,79
44	6	0,400	3,34	8,28	32,78	48,34	7,26	0,65
44	6	0,536	7,74	7,67	34,3	46,35	3,93	0,61
44	6	0,688	4,80	5,87	36,13	49,34	3,86	0,63

Из данных таблицы 3.7 видно, что при частоте ультразвуковых волн 22 кГц эффект диспергации частиц хлорида калия наиболее существенный, чем при частоте 44 кГц при прочих равных параметрах обработки. Увеличение относительной интенсивности и продолжительности УЗ обработки приводит к получению частиц меньшего размера. Средние размеры частиц KCl в зависимости от параметров обработки находятся в диапазоне от 0,40 до 0,83 мм. Увеличение среднего размера частиц KCl без использования УЗ обработки можно объяснить протеканием процесса агломерации за счет образования кристаллизационных мостиков при фильтрации и сушке кристаллизата [9].

Таблица 3.8 – Гранулометрический состав хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после УЗ обработки с использованием экспоненциального излучателя с частотой 22 и 44 кГц

Частота УЗ обработки, кГц	τ , мин	$I_{\text{УЗ}}$, Вт/(г суспензии)	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)					$d_{\text{ср}}$, мм
			-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	+1,0	
Исходный	0	0	0	0,01	17,11	72,68	10,2	0,79
22	2	0	0	0,1	12,95	77,75	9,2	0,80
22	2	0,188	0,13	0,24	16,73	73,88	9,02	0,78
22	2	0,250	1,3	1,3	20,9	65,12	11,38	0,76
22	2	0,313	3,55	0,18	19,48	71,85	8,18	0,77
22	4	0	0,11	0,09	10,15	72,87	16,78	0,83
22	4	0,188	3,18	5,74	48,24	39,25	3,59	0,60
22	4	0,250	6,75	12,81	52,33	26,54	1,57	0,51
22	4	0,313	11,67	23,91	55,1	9,06	0,26	0,40
22	6	0	0,25	0,10	19,4	67,58	12,67	0,79
22	6	0,188	5,22	10,28	48,33	34,07	2,1	0,56
22	6	0,250	16,62	23,26	51,35	8,63	0,14	0,38
22	6	0,313	14,16	29,12	50,23	6,31	0,18	0,36
44	2	0	0	0,10	12,95	77,75	9,2	0,80
44	2	0,188	0,015	0,03	13,38	74,17	12,38	0,81
44	2	0,250	0,07	0,06	13,41	73,09	13,34	0,81
44	2	0,313	0,24	0,04	15,94	74,13	9,84	0,79
44	4	0	0,11	0,09	10,15	72,87	16,78	0,83
44	4	0,188	0,04	0,04	15,69	73,38	10,84	0,79
44	4	0,250	1,21	0,05	16,62	72,24	11,05	0,79
44	4	0,313	1,9	0,04	17,71	72,4	9,81	0,79
44	6	0	0,25	0,1	19,4	67,58	12,67	0,79
44	6	0,188	0,07	0,065	12,16	72,25	14,27	0,81
44	6	0,250	0,03	0,035	15,92	72,6	11,4	0,80
44	6	0,313	1,63	0,08	17,05	73,73	8,89	0,78

Трубчатый излучатель обладает большей относительной интенсивностью ультразвука, но по сравнению с экспоненциальным не позволяет обрабатывать большие объемы, что существенно ограничивает применение данного типа излучателя для промышленного применения. По этой причине для применения УЗ обработки суспензии для промышленных объемов наиболее рационально использование экспоненциального излучателя ультразвука. Наиболее целесообразно эффект измельчения оценивать по коэффициенту диспергации ($K_{\text{дисп}}$), который определяется отношением среднего размера частиц исходного КС1 к среднему размеру после УЗ обработке. В таблице 3.9 представлены

результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после УЗ обработки частотой 22 кГц с использованием экспоненциального излучателя при массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 5/1 в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C.

Таблица 3.9 – Гранулометрический состав хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после УЗ обработки с использованием экспоненциального излучателя с частотой 22 кГц в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C

I _{отн} , Вт/(г суспензии)	τ, мин	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)					d _{ср} , мм	K _{дисп}
		-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	+1,0		
Исходный	-	0,02	3,58	69,04	25,20	2,16	0,57	-
0,094	2	0,26	3,70	67,88	25,60	2,56	0,57	1,00
0,094	4	2,11	4,90	64,84	25,72	2,43	0,56	1,03
0,094	8	3,38	7,88	65,85	21,18	1,72	0,52	1,09
0,125	2	2,37	6,40	64,82	24,38	2,03	0,54	1,05
0,125	4	2,92	6,48	61,61	26,29	2,70	0,55	1,03
0,125	8	6,47	14,00	60,32	17,50	1,72	0,48	1,18
0,156	2	1,51	4,83	63,02	28,19	2,45	0,57	1,00
0,156	4	2,73	8,45	61,68	25,06	2,08	0,54	1,06
0,156	8	5,71	16,76	59,18	17,03	1,33	0,47	1,20
0,188	2	0,10	5,26	71,20	21,18	2,28	0,55	1,04
0,188	4	0,52	10,31	66,08	21,42	1,67	0,53	1,08
0,188	8	5,34	17,97	54,79	20,06	1,85	0,49	1,17
0,250	2	3,45	12,72	65,64	16,83	1,36	0,49	1,16
0,250	4	3,84	14,52	64,39	15,80	1,44	0,48	1,18
0,250	8	7,62	19,97	55,62	15,22	1,57	0,45	1,26
0,313	2	2,30	9,45	63,91	22,01	2,33	0,53	1,08
0,313	4	6,87	21,10	59,81	11,25	0,97	0,44	1,31
0,313	8	13,51	32,66	49,06	4,64	0,14	0,35	1,62

С целью установления математической зависимости влияния параметров УЗ обработки на коэффициент диспергации, по полученным данным (таблица 3.9) был проведен регрессионный анализ. Результаты регрессионного анализа представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты регрессионного анализа зависимости коэффициента диспергации кристаллов KCl от продолжительности и относительной интенсивности УЗ обработки

	Коэффициенты	Стандартная ошибка	t-статистика	P-Значение	Нижние 95%	Верхние 95%
Y-пересечение	0,745	0,060	12,349	$2,919 \cdot 10^{-9}$	0,616	0,873
Переменная $I_{отн}$	1,285	0,246	5,225	$1,026 \cdot 10^{-4}$	0,761	1,809
Переменная τ	0,033	0,007	4,532	$3,969 \cdot 10^{-4}$	0,018	0,049

Установлена математическая зависимость параметров УЗ обработки с использованием экспоненциального излучателя с частотой 22 кГц при массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 5/1 в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C на коэффициент диспергации частиц хлорида калия:

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

где τ – длительность ультразвуковой обработки, мин; $I_{отн}$ – относительная интенсивность ультразвука, Вт/(г суспензии). Значимость критерия Фишера составляет $2,16 \cdot 10^{-5}$, что подтверждает адекватность полученного уравнения [65].

Как отмечают авторы [25-27] на эффективность процесса диспергирования веществ основное влияние оказывает эффект кавитации. Разрушение твердых частиц происходит под действием ударных волн, возникающих при схлопывании кавитационных полостей. При уменьшении относительной интенсивности УЗ воздействия количество кавитационных полостей и ударных волн, приходящихся на один кристалл, уменьшается (при условии, что остальные параметры обработки не изменяются). Поэтому при уменьшении относительной интенсивности УЗ воздействия (при прочих одинаковых параметрах обработки) эффективность ультразвуковой диспергации снижается.

На рисунке 3.2 представлены фотографии кристаллов хлорида калия до ультразвуковой обработки и после обработки в течение 8-ми минут при относительной интенсивности акустического воздействия 0,156 Вт/(г суспензии)

при увеличении 100 крат (фотографии сделаны на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Imager-2).

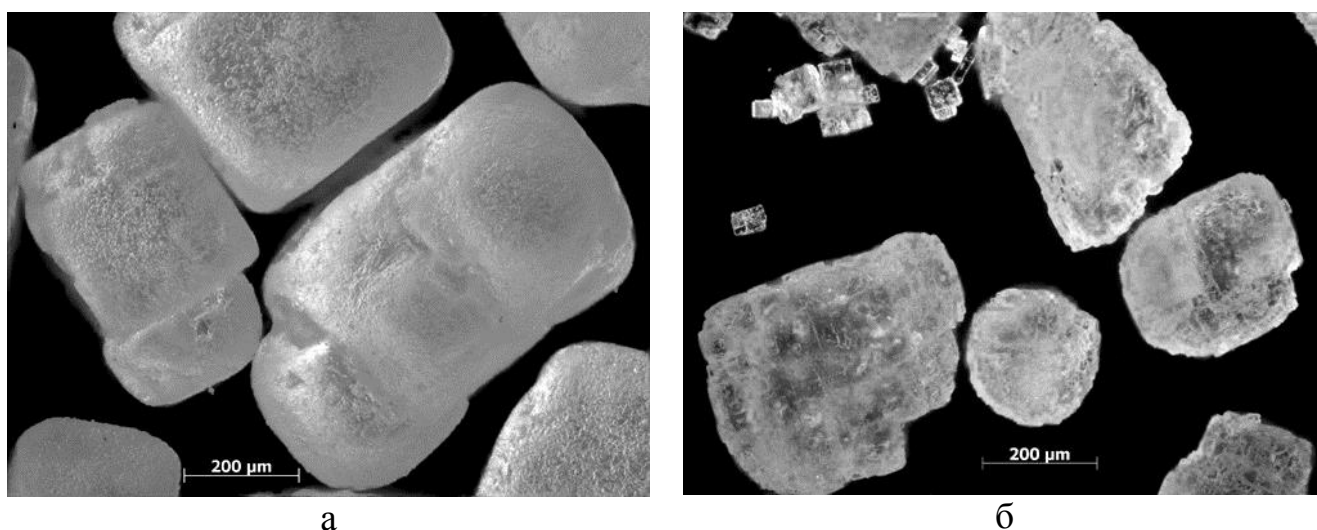


Рисунок 3.2 – Фотографии кристаллов KCl: а – до УЗ обработки, б – после УЗ обработки в течение 8-ми минут при относительной интенсивности акустического воздействия 0,156 Вт/(г суспензии)

На фотографии (рисунок 3.2 а) кристаллов хлорида калия, не подвергнутых ультразвуковой обработке, видно, что они представляют собой агломераты неправильной формы в виде сростков отдельных кристаллов различного размера. При этом наблюдается наличие сращенных граней кристаллов кубической формы, агломераты имеют малый объем пустот. На поверхности агломератов, хотя и присутствуют дефекты (впадины, трещины, выступы, шероховатости), большая их часть имеет сглаженную форму. Так же сглаженную форму имеют и края агломератов.

На фотографии (рисунок 3.2 б) хлорида калия, подвергнутого ультразвуковой обработке видно, что в продукте образуются пылевидные фракции. Кристаллы при обработке приобретают шероховатую поверхность. Количество выступов и трещин на поверхности кристаллов увеличивается, по сравнению с исходным материалом. Края агломератов после обработки имеют не только сглаженную форму, но и края с острыми углами. Образование острых углов обусловлено отщеплением частиц при ультразвуковой обработке, составляющих агломераты.

В таблице 3.11 представлены значения среднего размера хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после УЗ обработки с использованием экспоненциального излучателя с частотой 22 кГц при массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 5/1 в среде насыщенного водного раствора хлорида калия и в растворе эвтонического состава по хлоридам калия и натрия при температуре 25°C.

Таблица 3.11 – Значения среднего размера хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий», полученного после УЗ обработки с использованием экспоненциального излучателя с частотой 22 кГц в среде насыщенного водного раствора хлорида калия и в растворе эвтонического состава при температуре 25°C

$I_{\text{отн}}$, Вт/(г суспензии)	τ , мин	dcp, мм (в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при 25°C)	dcp, мм (в растворе эвтонического состава по хлоридам калия и натрия при 25°C)
0,094	2	0,57	0,57
0,094	4	0,56	0,58
0,094	8	0,52	0,58
0,125	2	0,55	0,55
0,125	4	0,55	0,52
0,125	8	0,48	0,50
0,156	2	0,57	0,53
0,156	4	0,54	0,51
0,156	8	0,48	0,46

Из анализа таблицы 3.11 следует, что при замене насыщенного раствора KCl на эвтонический раствор KCl-NaCl средний размер хлорида калия после УЗ обработки изменяется незначительно.

Для изучения механизма и кинетики процесса разрушения хлорида калия, был дополнительно проведен эксперимент по диспергации единичного кристалла. Для этого на излучающую поверхность экспоненциального излучателя наносили небольшое количество насыщенного раствора хлорида калия, в который помещали кристалл KCl. Кристалл подвергали УЗ обработке со съемкой на видеокамеру. На рисунке 3.3 представлены фотографии объекта исследования в различные моменты времени (в течение 40 с).

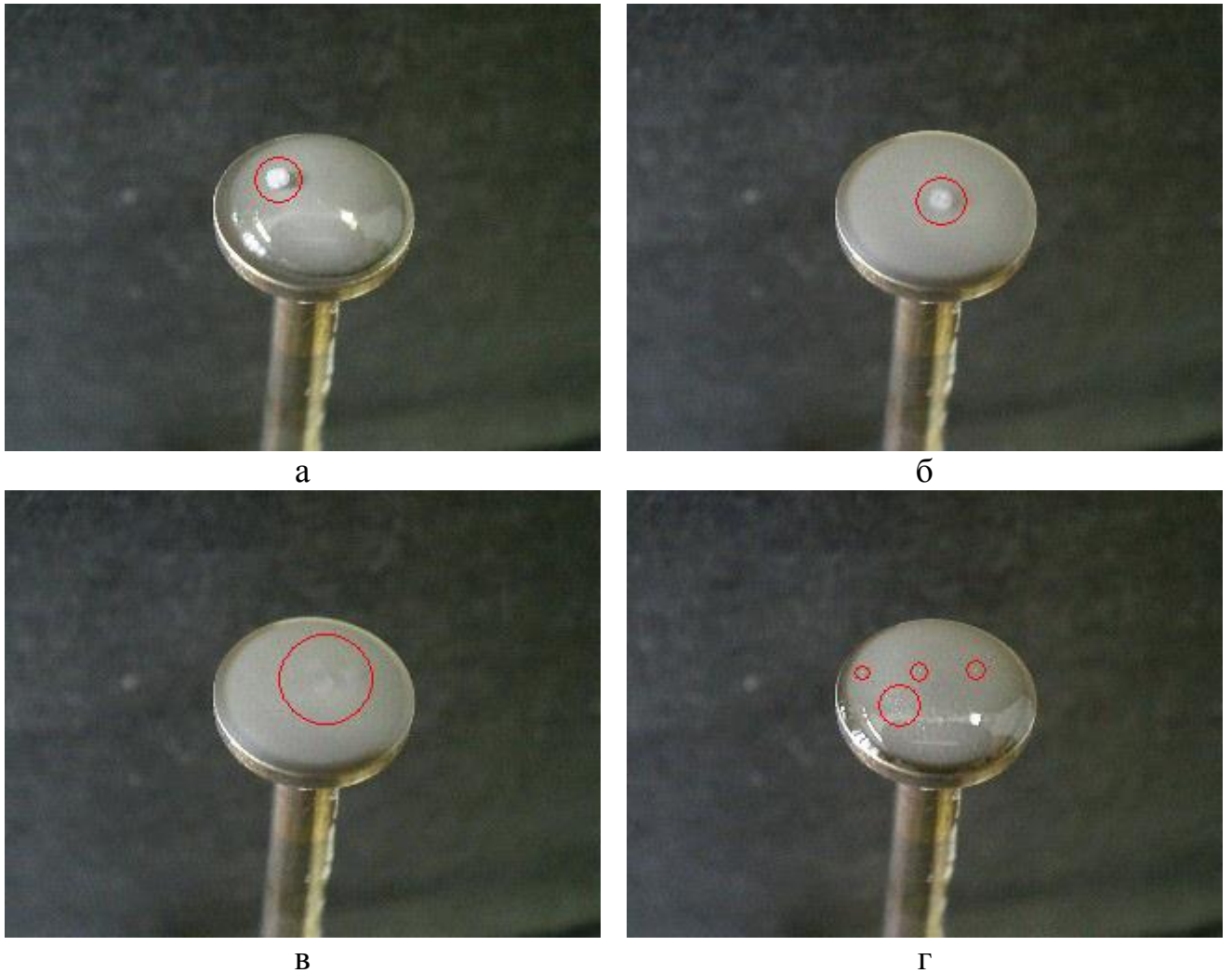


Рисунок 3.3 – Фотографии единичного кристалла хлорида калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» в процессе ультразвуковой обработки: а – исходный кристалл; б – после 15 с обработки; в – после 18 с обработки; г – после 40 с обработки

Анализ фотографий кристалла хлорида калия в различные промежутки времени показывает, что на начальном этапе обработки (15 с) происходит отщепление мелких частиц с поверхности кристалла и незначительное изменение его размера. Затем наблюдается расщепление кристалла на крупные куски (18 с обработки). При дальнейшей обработке образуется множество кристаллов малого размера. На данном этапе обработки процесс диспергации усиливается за счет соударения частиц друг с другом. Таким образом, за 40 с происходит измельчение единичного кристалла хлорида калия с образованием множества дисперсных частиц [83, 84].

3.3 Основные выводы по результатам исследования влияния ультразвуковой обработки на процесс политермической кристаллизации хлорида калия и диспергации суспензии хлорида калия

По результатам лабораторных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлены возможности регулирования гранулометрического состава продукта КСI путем УЗ обработки суспензии, получаемой после РВКУ, и суспензии, получаемой на стадии кристаллизации. Эффективность диспергации частиц КСI 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 КСI в этом случае происходит на большем количестве растущих зародышей. УЗ обработка суспензии на стадии кристаллизации приводит к существенному увеличению содержания мелких фракций, при этом повышение интенсивности и длительности обработки ведет к интенсификации формирования мелких частиц.

2. При ультразвуковой обработке в изотермических условиях крупнокристаллического галургического хлорида калия в среде насыщенного водного раствора хлорида калия происходит измельчение кристаллов. На процесс диспергации оказывает влияние частота ультразвука, относительная интенсивность УЗ воздействия, продолжительность обработки. При использовании частоты УЗ воздействия 22 кГц диспергация протекает интенсивнее, чем при 44 кГц. С увеличением интенсивности акустического воздействия и продолжительности обработки происходит уменьшение среднего размера хлорида калия. Данная тенденция проявляется при различных видах жидкой фазы суспензии (ацетон, насыщенный водный раствор хлорида калия, раствор эвтонического состава по хлоридам калия и натрия при температуре 25°C).

3. Установлена математическая зависимость параметров УЗ обработки с использованием экспоненциального излучателя с частотой 22 кГц при массовом

соотношении фаз жидкость/твердое равно 5/1 в среде насыщенного водного раствора хлорида калия при температуре 25°C на степень измельчения частиц хлорида калия:

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

где τ – длительность ультразвуковой обработки, мин; $I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность ультразвука, Вт/(г суспензии). Значимость критерия Фишера составляет $2,16 \cdot 10^{-5}$, что подтверждает адекватность полученного уравнения.

Данная математическая модель является адекватной при продолжительности обработки до 8 минут и относительной интенсивности УЗ воздействия в диапазоне от 0,094 до 0,313 Вт/(г суспензии).

4. При замене насыщенного раствора KCl на эвтонический раствор KCl-NaCl средний размер частиц хлорида калия после УЗ обработки изменяется незначительно, что указывает на отсутствие влияния состава раствора на процесс диспергации суспензии KCl.

5. Исследование процесса диспергации во времени показало, что на начальном этапе УЗ обработки происходит незначительное измельчение кристаллов за счет удаления мелких частиц с поверхности кристаллов и разрушения кристаллизационных мостиков с низкой энергией связи. При дальнейшей обработке интенсивность диспергации увеличивается за счет проникновения ударных волн внутрь агломератов хлорида калия и увеличения числа соударений кристаллов друг с другом.

3.4 Разработка способов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия

В отличие от БКПРУ-4, на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» при получении галургического хлорида калия используется нерегулируемая 14-ти ступенчатая вакуум-кристаллизационная установка (ВКУ). Основным недостатком ВКУ и получаемого в ней продукта является высокое содержание пылевидных фракций, которые приводит к слеживаемости продукта при транспортировке и хранении, а так же создает ряд технологических сложностей на стадиях фильтрации и сушки.

Предлагаемые в литературных источниках [29-33] методы снижения содержания пылевидных фракций в галургическом КС1, имеют определенные недостатки.

В литературных источниках [36, 37] предлагается использовать колебательную температурную обработку суспензии, состоящей из твердого хлорида калия и жидкой фазы с различной степенью насыщения по хлористому калию. Показана эффективность применения данного способа, но процессы, протекающие при этом, недостаточно изучены. Авторы в своих работах мало внимания уделяют влиянию соотношения фаз Ж/Т и дисперсности исходного материала, делая в основном акцент на диапазоне температурных колебаний и степени насыщения исходной жидкой фазы. Так же в литературных источниках нет достаточных данных о влиянии обработки суспензии КС1 на различных технологических стадиях производства.

3.5 Теоретический анализ процесса перекристаллизации с использованием температурно-цикловой обработки суспензии галургического хлорида калия

Целью теоретического анализа является определение количества растворившегося хлорида калия при нагревании суспензии, а так же определение влияния соотношения фаз жидкость/твердое, на полноту растворения твердой фазы после нагревания. При проведении теоретического анализа рассматривались диапазоны температурных колебаний на 20°C (режим 25-45-25°C), 30°C (режим 25-55-25°C), 40°C (режим 25-65-25°C) и 50°C (режим 25-75-25°C). Температурной обработке подвергается суспензия галургического хлорида калия в растворе насыщенном хлоридами калия и натрия.

При проведении теоретического анализа использовали следующие объекты и данные для исследования [56]:

1. Галургический хлорид калия производства СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» (содержащие КС1 98,2 мас.%, NaCl 1,8 мас.%).

2. Насыщенный раствор хлоридов калия и натрия при температуре 25°C, приготовленный из химически чистых солей (содержание KCl – 11,15 мас.%, NaCl – 20,37 мас.%, H₂O – 68,48 мас.%).

3. Содержание солей в эвтоническом растворе при 45°C: KCl – 14,18 мас.%, NaCl – 19,04 мас.%, H₂O – 66,78 мас.%.

4. Содержание солей в эвтоническом растворе при 55°C: KCl – 15,69 мас.%, NaCl – 18,43 мас.%, H₂O – 65,88 мас.%.

5. Содержание солей в эвтоническом растворе при 65°C: KCl – 17,16 мас.%, NaCl – 17,86 мас.%, H₂O – 64,98 мас.%.

6. Содержание солей в эвтоническом растворе при 75°C: KCl – 18,58 мас.%, NaCl – 17,35 мас.%, H₂O – 64,07 мас.%.

7. Плотность насыщенного раствора хлоридов калия и натрия при 25°C составляет 1,234 г/см³.

На рисунке 3.4 представлены диаграммы растворимости трехкомпонентной системы KCl-NaCl-H₂O при диапазонах температурных колебаний на 20°C (режим 25-45-25°C), 30°C (режим 25-55-25°C), 40°C (режим 25-65-25°C) и 50°C (режим 25-75-25°C).

Из диаграмм состояния видно, что при нагревании суспензии, независимо от диапазона температурных колебаний, происходит растворение хлорида калия, сопровождаемое высаливанием хлорида натрия.

При последующем охлаждении суспензии до исходной температуры система возвращается в исходное состояние: происходит кристаллизация хлорида калия, и растворение хлорида натрия. Концентрация солей в растворе после охлаждения будет соответствовать исходному насыщенному раствору при температуре 25°C.

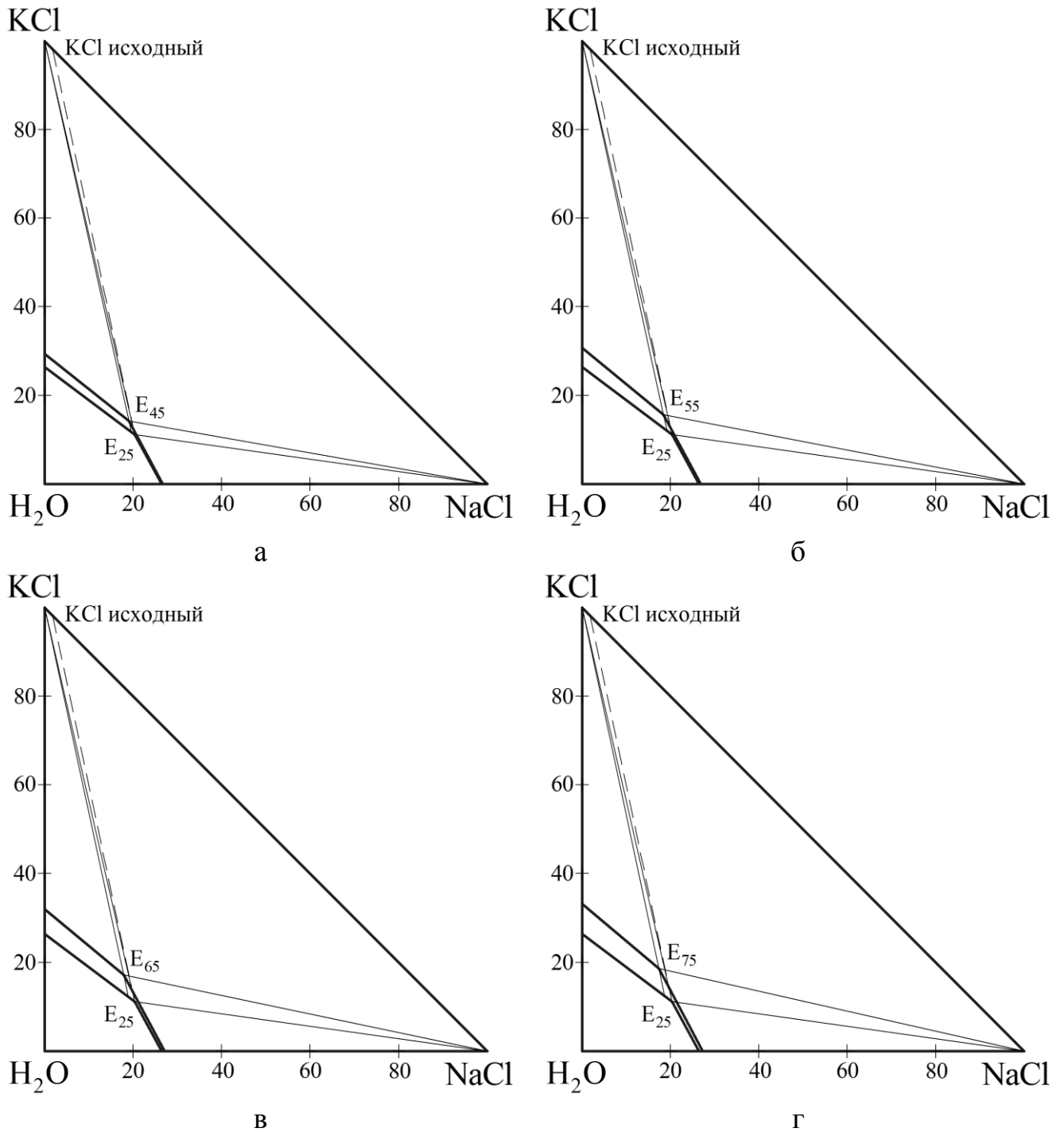


Рисунок 3.4 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы KCl-NaCl-H₂O при температурах: а – 25 и 45°C; б – 25 и 55°C; в – 25 и 65°C; г – 25 и 75°C

По результатам расчетов установлено, что для полного растворения хлорида калия после нагревания суспензии на 20°C исходное соотношение фаз жидкость/твердое должно составлять 28,96, при нагревании на 30°C – 19,03, при нагревании на 40°C – 14,16, при нагревании на 50°C – 11,28.

На рисунке 3.5 представлено теоретическое содержание солей в твердой фазе при диапазонах температурных колебаний на 20°C (режим 25-45-25°C), 30°C (режим 25-55-25°C), 40°C (режим 25-65-25°C) и 50°C (режим 25-75-25°C).

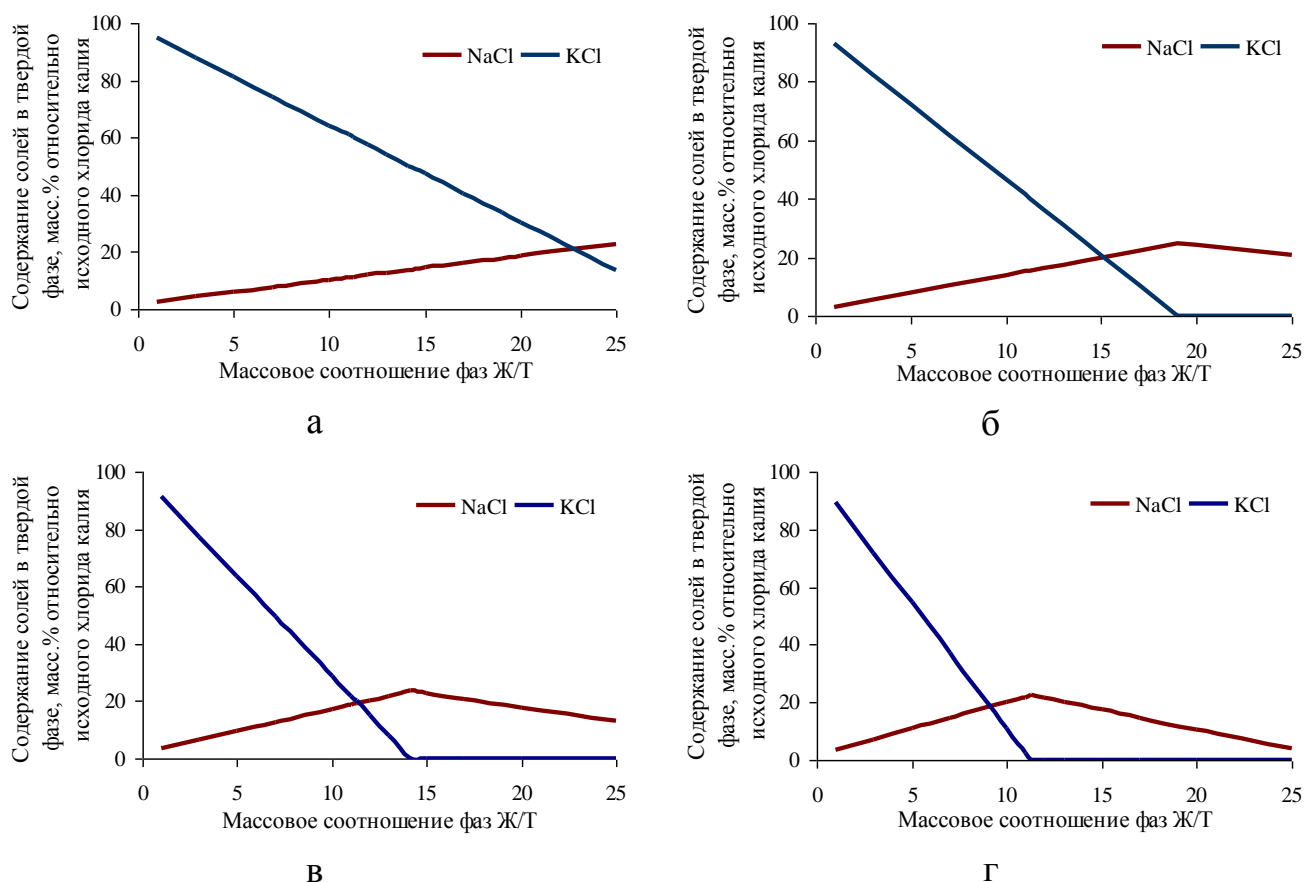


Рисунок 3.5 – Теоретическое содержание солей в твердой фазе после нагревания суспензии галургического хлорида калия СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» в эвтоническом растворе при 25°C: а – на 20°C; б – на 30°C; в – на 40°C; г – на 50°C

Если в результате нагревания суспензии в ней остается не растворившийся хлорид калия, то при последующем охлаждении суспензии данные кристаллы будут выступать в качестве затравки. Затравкой так же будут выступать кристаллы хлорида натрия, которые независимо от выбранного исходного соотношения фаз и диапазона температурных колебаний будут присутствовать в суспензии после нагревания.

В литературных источниках нет единого мнения о влиянии затравочных кристаллов на кристаллизацию хлорида калия [8, 9, 22]. Некоторые авторы указывают на отрицательный эффект использования затравки, некоторые

приводят данные о том, что при использовании затравки наблюдается укрупнение кристаллов хлорида калия.

Варьируя диапазон температурных колебаний при нагревании суспензии и исходное соотношение фаз жидкость/твердое можно добиваться различного количества кристаллов в твердой фазе, которые при последующем охлаждении будут выступать в качестве затравки при кристаллизации. При этом независимо от полноты растворения хлорида калия при нагревании суспензии в ней всегда будут присутствовать кристаллы хлорида натрия.

3.6 Результаты исследований температурно-циклового обработки суспензии пылевидных фракций галургического КСІ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»

В таблице 3.12 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия ситовым методом после температурно-циклового обработки суспензии с исходным массовым соотношением фаз жидкость/твердое равном 10/1 КСІ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с размером частиц менее 0,125 мм в эвтоническом растворе при температуре 25°C и различном температурном диапазоне при скоростях нагревания и охлаждения суспензии равном 1°C/минуту.

Таблица 3.12 – Дисперсный состав хлорида калия после температурно-циклового обработки суспензии КСІ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с размером менее 0,125 мм при исходном массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 10/1, полученный ситовым анализом

Режим температурной обработки	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)				Средний массовый размер, мм
	-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	
Исходный КСІ	100	0	0	0	0,06
25-45-25	46,12	53,54	0,34	0,00	0,15
25-55-25	30,28	68,34	1,30	0,09	0,18
25-65-25	6,77	88,59	4,56	0,09	0,22
25-75-25	3,55	69,15	27,17	0,13	0,28

Результаты ситового анализа свидетельствуют о том, что наибольшее укрупнение хлорида калия происходит при колебательной температурной обработке по режиму 25-75-25°C [85]. По этой причине данный режим был выбран для более детального исследования при помощи зондовой системы лазерной видеомикроскопии PVM. На рисунке 3.6 представлены примеры изображений кристаллов KCl после проведения колебательной температурной обработки по данному режиму.

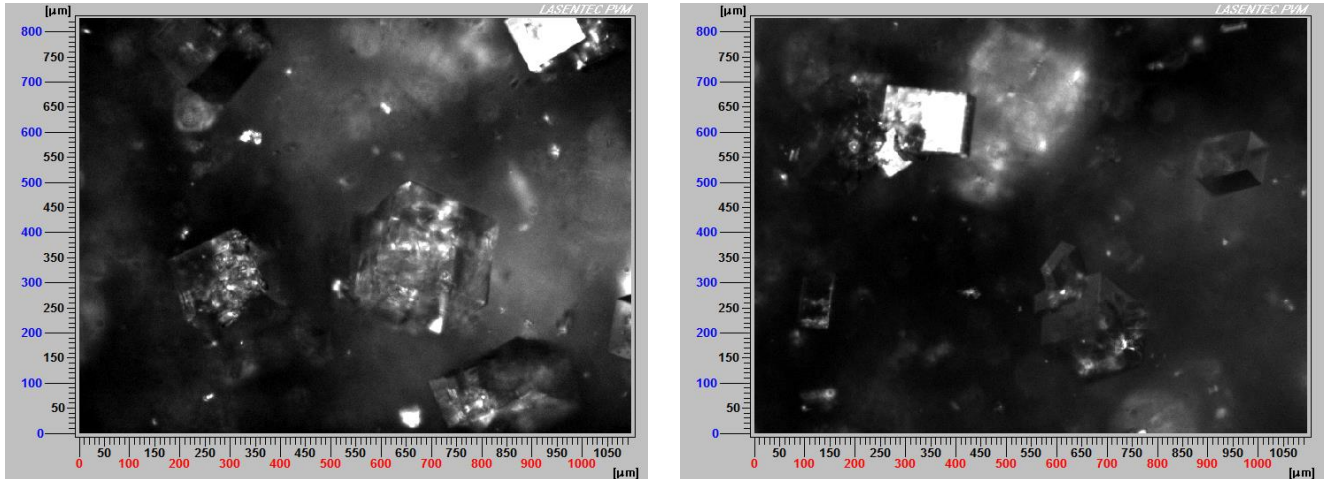


Рисунок 3.6 – Изображения кристаллов хлорида калия после колебательной температурной обработки по режиму 25-75-25°C, полученные с использованием зондовой системы лазерной видеомикроскопии PVM

При обработке изображений, полученных с использованием зондовой системы лазерной видеомикроскопии PVM, определяли следующие показатели: количественное содержание кристаллов различных фракций, средний числовой размер кристаллов, медианное значение, количество регистрируемых кристаллов в фокальной плоскости. Количественное содержание фракций определяли в диапазоне 0-500 мкм с шагом 50 мкм. В таблице 3.13 представлено количественное содержание фракций при колебательной температурной обработке по режиму 25-75-25 через каждые 10°C.

Таблица 3.13 – Гранулометрический состав частиц хлорида калия при колебательной температурной обработке по режиму 25-75-25°C, определенный с использованием зондовой системы лазерной видеомикроскопии PVM

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

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

В таблице 3.14 представлены значения среднего размера кристаллов, медианы и количества регистрируемых в фокальной плоскости частиц хлорида калия при температурной обработке по режиму 25-75-25 °С.

Таблица 3.14 – Значения среднего и медианного размера кристаллов и количества частиц хлорида калия при колебательной температурной обработке по режиму 25-75-25, полученных с использованием системы «PVM Lasentec V819»

Т, °С	Средний размер кристаллов, мкм	Медианный размер кристаллов, мкм	Количество регистрируемых частиц в фокальной плоскости, шт./измерение
25(1)	83	69	1078
35(1)	74	61	1044
45(1)	68	56	879
55(1)	63	52	866
65(1)	61	50	719
75(1)	60	48	554
65(2)	68	49	453
55(2)	73	50	454
45(2)	90	53	436
35(2)	87	54	361
25(2)	97	57	329

Результаты измерения гранулометрического состава кристаллов хлорида калия свидетельствуют о том, что при нагревании суспензии до температуры 75°C за счет растворения происходит уменьшение количества частиц примерно в 2 раза, средний и медианный размеры кристаллов уменьшаются. При температуре 75°C количественное содержание кристаллов размером менее 50 мкм превышает 50%.

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

Результаты измерения среднего размера свидетельствуют о том, что после колебательной температурной обработки происходит укрупнение кристаллов. Наиболее сильно из измеренных величин изменяется количество регистрируемых частиц. Анализируя значения величины количества регистрируемых кристаллов можно заметить, что после колебательной температурной обработки оно снижается более чем в 3 раза. В исходной смеси количество регистрируемых кристаллов составляет 1078, количество регистрируемых кристаллов размером менее 50 мкм составляет 358, кристаллов размером от 0 до 100 мкм – 753, остальное составляют кристаллы размером более 100 мкм. После колебательной температурной обработки общее количество регистрируемых кристаллов составляет 329, кристаллов размером менее 50 мкм составляет 146, кристаллов размером от 0 до 100 мкм – 235, остальное составляют кристаллы размером более 100 мкм. То есть, несмотря на то, что содержание кристаллов размером менее 100 мкм после обработки остается примерно на том же уровне, что и в исходном, их общее количество уменьшается более чем в 3 раза. При охлаждении суспензии до

начальной температуры количество кристаллов продолжает уменьшаться. На данной стадии происходит кристаллизация хлорида калия. Можно предположить, что происходит агломерация частиц, что способствует увеличению среднего размера частиц [85].

Как известно из литературных источников [8-10, 14, 22] при кристаллизации хлорида калия из раствора возможно протекание ряда процессов, таких как образование зародышей, рост зародышей, агломерация кристаллов по различным механизмам. Для более детального исследования формы хлорида калия после колебательной температурной обработки был проведен анализ кристаллов на оптическом микроскопе.

На рисунке 3.7 представлены фотографии кристаллов хлорида калия после колебательной температурной обработки по режиму 25-75-25°C (фотографии сделаны на оптическом микроскопе «Carl Zeiss Axio Imager-M2m»).

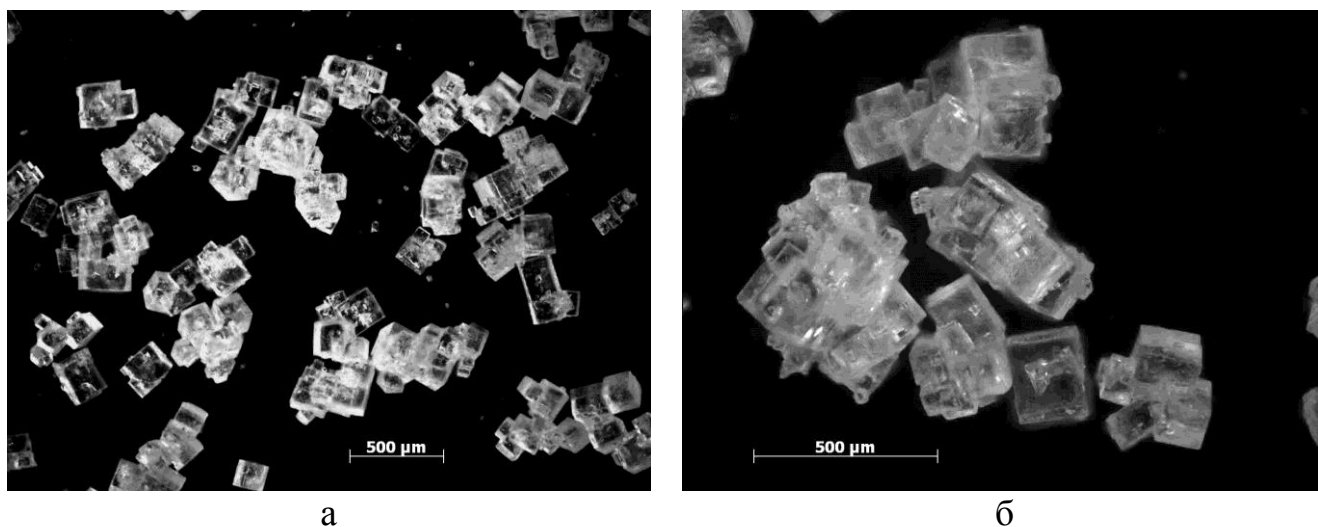


Рисунок 3.7 – Фотографии кристаллов хлорида калия после колебательной температурной обработки по режиму 25-75-25°C: а – при увеличении 50 крат; б – при увеличении 100 крат

Анализ фотографий кристаллов хлорида калия свидетельствуют о том, что после колебательной температурной обработки по режиму 25-75-25°C они представляет собой смесь, состоящую из:

- кристаллов малых размеров (менее 100 мкм);

- отдельных кристаллов, имеющих форму, близкую к правильной кубической;

- агломератов различных размеров, состоящих из частиц с формой близкой к кубической.

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

На фотографиях заметно, что количество агломератов превышает количество как мелких кристаллов, так и одиночных кристаллов средних размеров с формой близкой к правильной кубической. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что при охлаждении суспензии до начальной температуры большая часть кристаллизующегося хлорида калия расходуется на образование агломератов, происходит сращивание между собой кристаллов, находящихся в суспензии [85].

В таблице 3.15 представлены результаты измерения гранулометрического состава ситовым методом хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии KCl СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с размером частиц менее 0,125 мм в растворе эвтонического состава по солям NaCl и KCl при температуре 25°C с различным исходным массовым соотношением фаз жидкость/твердое (скорость нагревания и охлаждения составляла 2°C/минуту).

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что максимальное значение среднего массового размера достигается при исходном соотношении фаз Ж/Т равном 13. По нашему мнению, полное растворение хлорида калия и получение раствора, близкого по составу к эвтоническому, происходит при

соотношении фаз 13, а не при значении 11,28 как следует из теоретического анализа.

Таблица 3.15 – Гранулометрический состав хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии KCl СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с размером частиц менее 0,125 мм при различном исходном массовом соотношении фаз жидкость/твердое, полученный ситовым анализом

Массовое соотношение Ж/Т	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)				Средний массовый размер, мм
	-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	
1	51,94	46,26	1,80	0,01	0,14
3	27,61	66,77	5,59	0,04	0,19
5	13,79	76,30	9,87	0,04	0,22
7	10,58	74,98	13,68	0,76	0,24
10	3,55	69,15	27,17	0,13	0,28
11	5,20	58,93	35,78	0,09	0,30
11,28	4,76	52,43	42,63	0,18	0,32
12	3,81	31,14	64,47	0,57	0,38
13	1,33	15,22	80,23	3,22	0,44
15	2,45	35,22	61,05	1,28	0,38
17	2,93	45,22	50,94	0,90	0,35
20	3,22	48,01	48,24	0,52	0,34

Скорость растворения частиц KCl зависит от многих факторов, в том числе и от пересыщения – разницы между концентрацией насыщения и текущей концентрацией [10]. При небольшом пересыщении скорость растворения уменьшается, поэтому при выбранной продолжительности выдержки 5 минут, полное растворение хлорида калия при соотношении фаз равном 11,28 не достигается.

На стадии охлаждения суспензии происходит кристаллизация хлорида калия. Протекание кристаллизации сопровождается первичным и вторичным зародышеобразованием, ростом кристаллов, агломерацией, истиранием при перемешивании [8-10]. Доминирующие процессы, протекающие в суспензии при ее охлаждении, можно определить по изменению размеров, содержанию и количеству частиц, регистрируемых в различные промежутки времени.

На рисунке 3.8 представлены кривые изменения среднего числового размера частиц, количества регистрируемых частиц, и количества регистрируемых частиц с размером менее 100 мкм в суспензии при проведении температурно-цикловой обработки по режиму 25-75-25°C и различном соотношении фаз Ж/Т 11, 13, 15 с размером исходных частиц КС1 менее 0,125 мм (полученный с использованием системы «PVM Lasentec V819»).

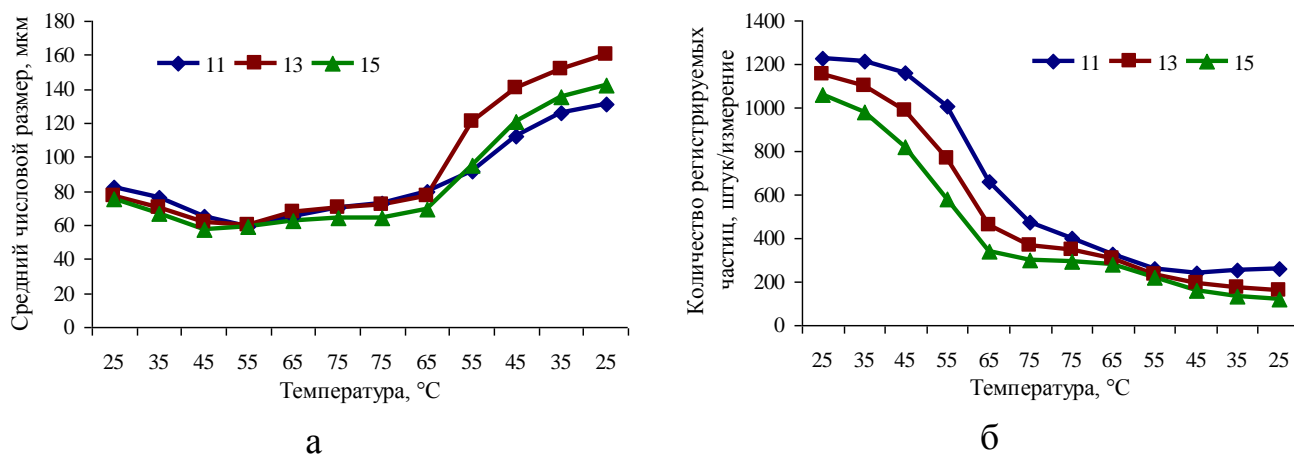


Рисунок 3.8 – Изменение размера и количества частиц КС1 при проведении температурно-цикловой обработки по режиму 25-75-25°C и различном соотношении фаз Ж/Т 11, 13, 15 с размером исходных частиц менее 0,125 мм (полученный с использованием системы «PVM Lasentec V819»): а – изменение среднего числового размера частиц; б – изменение количества регистрируемых частиц

Из данных рисунка 3.8 (а) видно, что на начальном этапе температурно-цикловой обработки (25-55°C) происходит уменьшение размеров частиц за счет растворения кристаллов хлорида калия, а в интервале температур 55-75°C наблюдается рост размера частиц. Увеличение среднего размера кристаллов можно объяснить полным растворением мелких частиц хлорида калия, а так же ростом частиц высаливаемого хлорида натрия. На этапе охлаждения раствора с 75 до 25°C наблюдается латентный период (75-65°C) и экспоненциальный рост размеров частиц до размеров порядка 130-160 мкм. При этом наибольший рост частиц наблюдается при Ж/Т равном 13. Максимальная динамика увеличения размера кристаллов проявляется при охлаждении суспензии с 65 до 55°C.

Из данных рисунка 3.8 (б) видно, что при соотношениях фаз 11, 13 и 15 количество частиц уменьшается не только на стадии нагревания, но и на стадии охлаждения суспензии. Уменьшение количества частиц на стадии охлаждения суспензии объясняется переходом хлорида натрия в жидкую фазу, а так же агломерацией кристаллов хлорида калия. Так при соотношении фаз равном 11 на стадии охлаждения с 45 до 25°C количество частиц практически не изменяется, следовательно, на данном этапе обработки агломерация компенсируется процессами вторичного зародышеобразования и истиранием кристаллов.

Нерастворившиеся на стадии нагревания и выдержки кристаллы хлорида калия (соотношение фаз Ж/Т менее 13) при охлаждении суспензии выступают в роли затравки. В литературных источниках нет единого мнения о влиянии затравки на процесс кристаллизации хлорида калия [8-10]. Результаты, полученные с использованием системы PVM, а так же результаты ситового анализа, свидетельствуют о том, что количество нерастворившихся при нагревании кристаллов хлорида калия оказывает отрицательное влияние на последующий процесс кристаллизации. Так при Ж/Т равном 11 (когда после нагревания в суспензии остаются нерастворившийся KCl) средний размер кристаллов меньше, чем при Ж/Т равном 15 (когда после нагревания суспензии твердая фаза не содержит KCl).

На рисунке 3.9 представлены микрофотографии кристаллов хлорида калия, полученные после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C при различном исходном массовом соотношении фаз жидкость/твердое с размером исходных частиц менее 0,125 мм (фотографии сделаны на оптическом микроскопе «Carl Zeiss Axio Imager-M2m»).

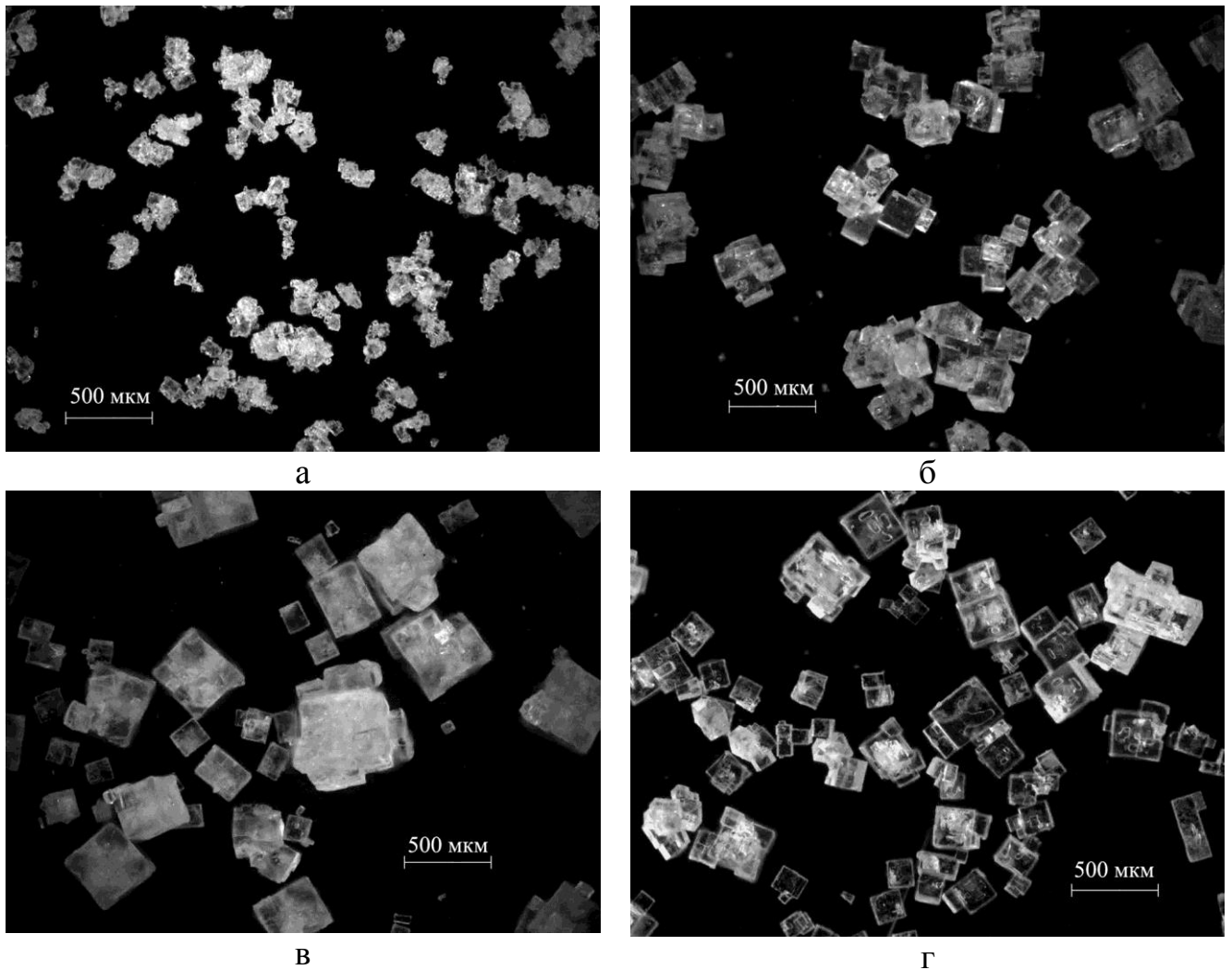


Рисунок 3.9 – Микрофотографии кристаллов хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C при различном исходном массовом соотношении фаз жидкость/твердое (увеличение 50X): а – 3; б – 10; в – 13; г – 20

На микрофотографиях видно, что при всех значениях Ж/Т большая часть кристаллов представлена в виде агломератов. Количество частиц, из которых состоят агломераты и их размеры зависят от исходного соотношения фаз. Так при Ж/Т равном 3 агломераты состоят из большого количества частиц малого размера. При соотношении Ж/Т от 10 до 20 агломераты состоят из крупных блоков, состоящих из частиц более крупных размеров, имеющих форму близкую к кубической [66].

В таблице 3.16 представлены результаты измерения гранулометрического состава ситовым методом хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии КСІ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с размером

частиц менее 0,071 мм в среде раствора эвтонического состава по солям NaCl и KCl при температуре 25°C с различным исходным массовым соотношением фаз жидкость/твердое (скорость нагревания и охлаждения составляла 2°C/минуту).

Таблица 3.16 – Гранулометрический состав хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии KCl СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с размером частиц менее 0,071 мм при различном исходном массовом соотношении фаз жидкость/твердое, полученный ситовым анализом

Массовое соотношение Ж/Т	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)				Средний массовый размер, мм
	-0,125	-0,315 +0,125	-0,63 +0,315	-1,0 +0,63	
1	94,06	5,70	0,23	0,00	0,07
3	71,69	26,44	1,87	0,00	0,11
5	37,86	57,93	4,17	0,04	0,17
7	29,55	62,65	7,72	0,08	0,19
10	10,53	70,37	18,93	0,17	0,25
11	6,75	64,50	28,66	0,08	0,28
12	3,81	31,14	64,47	0,57	0,38
13	1,42	16,87	79,22	2,49	0,43
15	1,96	35,76	60,99	1,29	0,38
17	3,65	46,68	49,07	0,60	0,34
20	4,05	46,17	48,87	0,90	0,34

На рисунке 3.10 приведены значения среднего массового размера и массового содержания пылевидных фракции с размером менее 0,125 мм в хлориде калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии KCl СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с различным размером исходных частиц в среде раствора эвтонического состава по солям NaCl и KCl при температуре 25°C с различным исходным массовым соотношением фаз жидкость/твердое (скорость нагревания и охлаждения составляла 2°C/минуту).

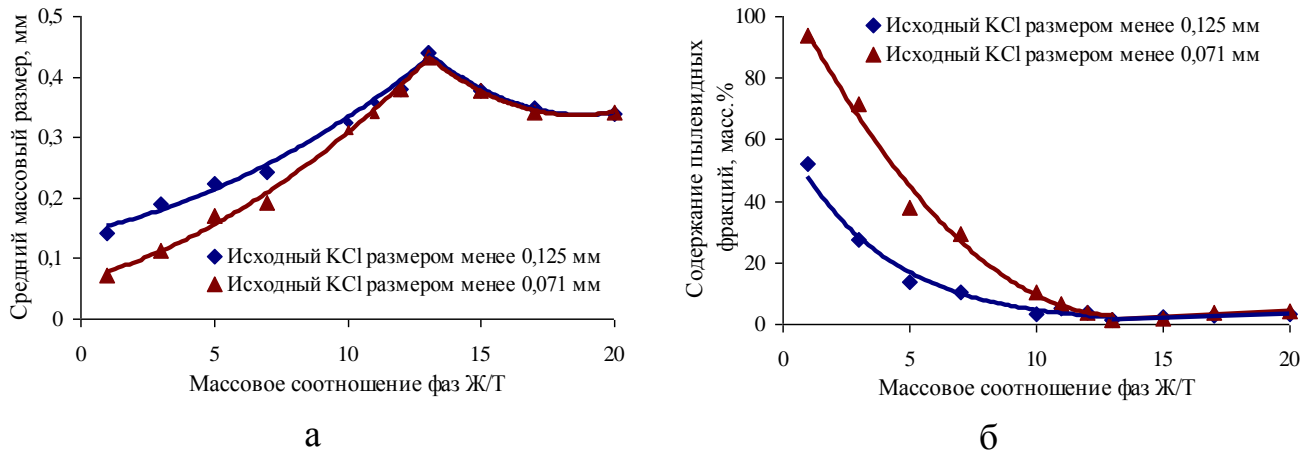


Рисунок 3.10 – Средний массовый размер частиц и массовое содержание пылевидных фракций с размером менее 0,125 мм хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии КСl СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» с различным размером исходных частиц в среде раствора эвтонического состава по солям NaCl и КСl при температуре 25°C: а – средний массовый размер; б – содержание фракций с размером менее 0,125 мм

Из анализа рисунка 3.10 видно, что крупность кристаллов исходного хлорида калия и соотношение фаз оказывает существенное влияние на протекание процесса температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C. При меньшем размере частиц исходного КСl после температурно-циклового обработки суспензии возрастает доля мелких кристаллов хлорида калия при соотношении фаз менее 13. При соотношении фаз жидкость/твердое более 13 размер исходных частиц КСl не оказывает влияние на формирования размеров кристаллов при температурно-циклового обработке, что объясняется полным растворением хлорида калия на стадии нагревания суспензии [86].

Полученные данные среднего массового размера частиц хлорида калия после температурно-циклового обработки по режиму 25-75-25°C суспензии КСl СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» были аппроксимированы по методу наименьших квадратов и установлены следующие математические зависимости:

- при исходном размере частиц КСl в суспензии менее 0,125 мм в диапазоне соотношений Ж/Т от 1 до 13:

$$d_{CP} = 0,001 \cdot (Ж/Т)^2 + 0,0091 \cdot (Ж/Т) + 0,1427$$

- при исходном размере частиц КСl в суспензии менее 0,071 мм в диапазоне соотношений Ж/Т от 1 до 13:

$$d_{CP} = 0,0012 \cdot (\text{Ж/Т})^2 + 0,0119 \cdot (\text{Ж/Т}) + 0,064$$

- в диапазоне соотношений Ж/Т от 13 до 20 независимо от крупности частиц КСl в суспензии:

$$d_{CP} = 0,003 \cdot (\text{Ж/Т})^2 - 0,1119 \cdot (\text{Ж/Т}) + 1,3919$$

Для всех полученных уравнений величина достоверности аппроксимации (R^2) составляет 0,99, что свидетельствует об адекватности полученных уравнений.

3.7 Исследования эффективности способов обработки суспензии хлорида калия острым паром и горячей водой с целью снижения содержания пылевидных фракций

Температурно-цикловую обработку суспензии КСl можно осуществлять путем нагревания суспензии через разделяющую стенку, путем подачи в нее острого пара или горячей воды. Поскольку эффективность нагревания суспензию через стенку теплообменника имеет меньшую эффективность и сопряжено с солевой инкрустацией стенок теплообменников, выбраны 2 последних варианта. Обработку суспензии острым паром или подачу горячей воды при проведении лабораторных исследований осуществляли на стадии политермической кристаллизации и по завершению процесса кристаллизации.

При политермической кристаллизации КСl подачу острого пара с температурой 105°C осуществляли при температурах суспензии 70, 60, 50 и 40°C. Расход пара (в пересчете на конденсат) при проведении исследований составлял 9,5 г на 1000 г исходного горячего раствора. Подачу горячей воды с температурой 80°C осуществляли на различных стадиях кристаллизации в различном количестве: 1) подача воды в полном объеме перед охлаждением суспензии; 2) подача части общего количества воды перед охлаждением суспензии и подача остального количества воды при достижении заданной температуры (температура ввода второй части воды составляла 60, 50 и 40°C). Суммарное количество вводимой воды во всех опытах составляло 54,1 г на 1000 г исходного горячего

раствора. В таблицах 3.17 и 3.18 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия после политермической кристаллизации KCl (от 90 до 30°C) с подачей острого пара с температурой 105°C с расходом 0,95% к исходному горячему раствору и с подачей горячей воды с температурой 80°C.

Таблица 3.17 – Гранулометрический состав хлорида калия после политермической кристаллизации с подачей в суспензию острого пара температурой 105°C с расходом 0,95% к исходному горячему раствору

Температура суспензии в момент подачи пара, °C	Содержание фракции (мас.%) с размером (мм)					Средний массовый размер частиц, мм
	-0,094	+0,094 -0,14	+0,140 -0,355	+0,355 -0,63	+0,63 -1,0	
Без подачи пара	0,00	0,50	25,50	55,91	18,10	0,49
70	0,00	0,14	13,90	58,76	27,19	0,55
60	0,19	0,33	13,06	49,07	37,34	0,58
50	0,00	0,13	10,27	51,04	38,55	0,59
40	0,00	0,19	15,32	53,02	31,48	0,56

Таблица 3.18 – Гранулометрический состав хлорида калия после политермической кристаллизации с подачей горячей воды с температурой 80°C

Количество подаваемой воды перед кристаллизацией, масс.% к исходному горячему раствору	Температура суспензии в момент подачи второй части воды, °C	Количество второй части подаваемой воды, кг на 1000 кг исходного горячего раствора	Содержание фракции (мас.%) с размером (мм)					Средний массовый размер частиц, мм
			-0,094	+0,094 -0,14	+0,140 -0,355	+0,355 -0,63	+0,63 -1,0	
5,41	-	-	0,12	1,18	28,46	60,34	9,90	0,45
2,23	50	31,8	0,11	1,85	36,52	54,62	6,90	0,42
3,18	60	22,3	0,19	2,47	34,57	47,19	15,58	0,45
3,18	50	22,3	0,00	0,69	27,24	50,28	21,79	0,49
3,18	40	22,3	0,09	1,31	28,36	58,35	11,89	0,46
4,13	60	12,8	0,00	0,83	25,73	48,92	24,51	0,51
4,13	50	12,8	0,00	0,27	21,11	41,41	37,22	0,56
4,13	40	12,8	0,00	0,88	25,00	52,06	22,05	0,50

Результаты исследований (таблицы 3.17 и 3.18) свидетельствуют о том, что при подаче пара или горячей воды в суспензию при политермической кристаллизации хлористого калия происходит уменьшение содержания мелких фракций и увеличение среднего размера кристаллов. Однако, эффект укрупнения происходит не во всех экспериментах. Избыточная подача воды или пара способна привести к уменьшению размеров кристаллов. Ввод пара или горячей воды приводит как к разогреву суспензии, так и к увеличению содержания растворителя, что приводит к частичному растворению кристаллов. Согласно эффекта Оствальда при перекристаллизации в первую очередь растворяются мелкие частицы [9, 14, 87]. Поэтому подачу пара или горячей воды в суспензии необходимо осуществлять в момент, когда в ней присутствуют как мелкие, так и крупные кристаллы.

Большое значение имеет температура суспензии в момент подачи пара или ввода горячей воды. Наибольшее укрупнение кристаллов наблюдается при обработке паром суспензии в момент, когда ее температура составляет 50°C. Данный способ обработки позволяет укрупнить кристаллизат на 0,10 мм. В случае ввода горячей воды наибольшее укрупнение наблюдается при дробной подаче воды в суспензию при кристаллизации. Подача 4,13 % воды к исходному горячему раствору (перед кристаллизацией) и подача 1,28 % воды к к исходному горячему раствору в кристаллизуемую суспензию при температуре 50°C позволяет получить кристаллизат со средним размером на 0,07 мм больше, чем при кристаллизации без обработки водой. Меньшая эффективность укрупнения частиц KCl при подаче горячей воды по сравнению с подачей острого пара связана с протеканием процесса растворения частиц KCl, поскольку в систему с горячей водой вводится большее количество растворителя (воды).

Так же осуществляли обработку сгущенной суспензии после кристаллизации хлорида калия (массовое соотношение фаз жидкость/твердое составляло 1/1). При проведении исследований использовали технический галургический хлористый калий марки Б (ТУ 2152-013-00203944-2011) СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» не обработанный реагентами антислеживателями. В качестве

жидкой фазы использовали эвтонический раствор при температуре 25°C, приготовленный из химически чистых солей KCl и NaCl в дистиллированной воде (содержание KCl – 11,15 мас.%, NaCl – 20,37 мас.% [56]). Суспензию подвергали механическому перемешиванию лопастной мешалкой в течение 7-ми минут, при этом в начальный момент осуществляли ввод в суспензию острого пара с температурой 105°C или дистиллированной воды с температурой 80°C. Расход пара с температурой (в пересчете на конденсат) при проведении исследований составлял 1,62; 4,87; 8,11 и 11,36 % к массе жидкой фазы суспензии. Горячую воду вводили в количестве 2,70; 5,41; 8,11 и 10,82 % к массе жидкой фазы суспензии.

В таблице 3.19 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия после обработки острым паром сгущенной суспензии. В таблице 3.20 представлены результаты измерения гранулометрического состава хлорида калия при добавлении горячей воды в сгущенной суспензии.

Таблица 3.19 – Гранулометрический состав хлорида калия, полученного после обработки острым паром температурой 105°C сгущенной суспензии

№	Расход пара в пересчете на конденсат, % к массе жидкой фазы в суспензии	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)					Средний массовый размер частиц, мм	Потери хлорида калия, масс. %
		-0,094	+0,094 -0,14	+0,140 -0,355	+0,355 -0,63	+0,63 -1,0		
1	До обработки	5,93	17,18	54,05	20,68	2,16	0,28	0,82
	После обработки паром 1,62	2,03	7,28	45,18	34,27	11,24	0,38	
2	До обработки	6,92	13,64	54,95	21,10	3,39	0,29	3,54
	После обработки паром 4,87	1,02	4,67	44,53	39,23	10,56	0,40	
3	До обработки	6,48	14,32	58,35	18,17	2,68	0,28	5,98
	После обработки паром 8,11	2,29	7,61	44,90	33,18	12,03	0,38	
4	До обработки	3,98	15,98	60,08	18,10	1,85	0,27	9,00
	После обработки паром 11,36	2,56	9,45	47,01	30,85	10,13	0,36	

Таблица 3.20 – Гранулометрический состав хлорида калия, полученного после добавлении горячей воды с температурой 80°C в сгущенную суспензию

№	Количество вводимой воды, % к массе жидкой фазы в суспензии	Содержание фракции (масс.%) с размером (мм)					Средний массовый размер частиц, мм	Потери хлорида калия, масс. %
		-0,094	+0,094 -0,140	+0,140 -0,355	+0,355 -0,630	+0,630 -1,00		
1	До обработки	1,99	17,07	59,33	19,52	2,09	0,28	2,56
	После обработки водой 2,70	2,96	8,97	49,59	29,33	9,15	0,35	
2	До обработки	2,46	16,12	56,80	21,65	2,98	0,29	3,86
	После обработки водой 5,41	1,94	7,28	40,26	43,24	7,28	0,38	
3	До обработки	2,16	17,69	60,30	16,49	3,35	0,28	4,65
	После обработки водой 8,11	4,28	27,53	52,41	11,14	4,64	0,26	
4	До обработки	2,49	18,79	58,37	14,06	6,29	0,29	6,23
	После обработки водой 10,82	5,62	27,10	52,98	9,74	4,56	0,25	

Результаты исследований (таблицы 3.19 и 3.20) свидетельствуют о том, что при определенных параметрах обработки происходит увеличение среднего размера кристаллов KCl. При паровой обработке суспензии содержание фракции с размером менее 0,140 мм уменьшается на 13,80-14,87 масс.% при количестве подаваемого пара (в пересчете на конденсат) 1,62-4,87 % к массе жидкой фазы в суспензии. При расходе пара 1,62 % потери KCl составляют 0,82%. При добавлении горячей воды в суспензию перед фильтрацией в количестве 2,70 % к массе жидкой фазы в суспензии наблюдается уменьшение содержания фракции менее 0,140 мм на 7,13 масс.%; при вводе 5,41 % горячей воды к массе жидкой фазы в суспензии содержание фракции менее 0,140 мм уменьшается на 9,36 масс.%. Однако, при увеличении количества подаваемой горячей воды увеличиваются потери хлористого калия с 2,56 до 3,86%.

При обработке острым паром или при добавлении горячей воды происходит разогрев суспензии, что приводит к частичному растворению хлорида калия.

Согласно эффекта Освальда, в первую очередь происходит растворение мелких частиц [9, 14, 87]. После обработки раствор охлаждается и происходит кристаллизация хлорида калия на оставшихся в суспензии кристаллах.

При избыточном количестве добавляемой горячей воды наблюдается уменьшение размера кристаллов, так как растворяются не только мелкие частицы, но и крупные. Так при количестве подаваемой горячей воды более 8,11% к массе жидкой фазы в суспензии наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов и увеличение содержания фракции с размером менее 0,140 мм. При паровой обработке эффект снижения размеров кристаллов не наблюдается, но с увеличением расхода пара наблюдается увеличение потерь хлористого калия. Так при количестве подаваемого пара (в пересчете на конденсат) более 8,11 % к массе жидкой фазы в суспензии потери хлористого калия становятся более 5,98 масс.%.

При обработке суспензии KCl паром наблюдается более значительное укрупнение кристаллов, чем при добавлении в суспензию горячей воды.

3.8 Основные выводы по результатам исследования способов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия

На основании проведенных лабораторных исследований способов снижения содержания пылевидных фракций в галургическом хлориде калия можно сделать следующие выводы:

1. Температурно-цикловая обработка суспензии галургического хлорида калия позволяет снизить содержание пылевидных фракций в продукте. Установлено, что средний размер частиц и содержание пылевидных фракций в продукте зависит от диапазона температурных колебаний, массового соотношения фаз жидкость/твердое, размера частиц исходного хлорида калия.

2. Теоретический анализ процессов, протекающих при температурно-цикловой обработке суспензии KCl, показал, что в водном растворе эвтонического состава по KCl и NaCl при нагревании суспензии происходит растворение частиц KCl и высаливание кристаллов NaCl. На стадии охлаждения происходит кристаллизация KCl, сопровождающаяся растворением NaCl. В

зависимости от диапазона температурных колебаний до определенного значения массового соотношения фаз жидкость/твердое в суспензии после нагревания будут оставаться нерастворившиеся частицы KCl. При колебании температуры на 50°C (режим 25-75-25°C) согласно теоретического анализа полное растворение KCl будет происходить при исходном массовом соотношении фаз жидкость/твердое равном 11,28.

3. На стадии охлаждения суспензии протекают процессы, свойственные кристаллизации из чистых растворов: зародышеобразование, рост кристаллов, агломерация, разрушение частиц за счет их соударения друг с другом. Интенсивность протекания данных процессов зависит от исходного массового соотношения фаз жидкость/твердое. Наличие в суспензии после ее нагревания нерастворившегося хлорида калия оказывает отрицательное влияние на увеличение размера кристаллов, образующихся при охлаждении. Установлено, что наибольший средний размер кристаллов KCl и меньшее содержание мелких фракций в кристаллизате достигается при температурно-цикловой обработке суспензии с колебанием температуры на 50°C (режим 25-75-25°C) с соотношением фаз жидкость/твердое равном 13. В плотных суспензиях (при исходном соотношении фаз жидкость/твердое меньше 13) на стадии кристаллизации процесс агломерации частиц преобладает над процессом роста кристаллизационных блоков. Помимо этого, наличие большого количества частиц в объеме приводит к более интенсивному разрушению кристаллов за счет их соударения друг с другом. При соотношении фаз Ж/Т менее 13 на размер получаемых кристаллов хлорида калия после температурно-цикловой обработки суспензии с колебанием температуры на 50°C (режим 25-75-25°C) оказывает влияние размер исходного KCl, эффект укрупнения частиц возрастает с увеличением размера исходных частиц в суспензии.

4. Установлено, что обработка суспензии хлористого калия острым паром или горячей водой на стадиях кристаллизации и подачи в сгущенную суспензию, поступающую на фильтрацию, способствует снижению содержания мелких фракций и увеличению среднего размера кристаллов.

5. Наибольшее укрупнение кристаллов KCl наблюдается в процессе политермической кристаллизации (от 90 до 30°) при подаче острого пара температурой 105°С в суспензию при ее температуре 50°С. Данный способ обработки позволяет получить кристаллизат со средним размером на 0,10 мм больше, чем при кристаллизации без обработки. В случае ввода горячей воды с температурой 80°С наибольшее укрупнение наблюдается при дробной подаче воды в суспензию при политермической кристаллизации. Подача 4,13% воды к массе исходного горячего раствора (перед кристаллизацией) и подача 1,28 % воды к массе исходного горячего раствора в кристаллизуемую суспензию при температуре 50°С позволяет получить кристаллизат со средним размером на 0,07 мм больше, чем при кристаллизации без обработки.

6. Высокую эффективность имеет подача горячей воды или обработка острым паром сгущенной суспензии хлористого калия, поступающей на фильтрацию. Наилучшим режимом является обработка (перед стадией фильтрации) суспензии острым паром с температурой 105°С в количестве 1,62 % (в пересчете на конденсат) к массе жидкой фазы суспензии с массовым соотношением фаз жидкость/твердое равном 1/1. Данный режим обработки позволяет увеличить средний размер кристаллов на 0,10 мм, а содержание фракции с размером менее 0,140 мм снизить на 13,80%. Добавление в суспензию KCl (с массовым соотношением фаз жидкость/твердое равном 1/1) горячей водой с температурой 80°С в количестве 2,70 % к массе жидкой фазы суспензии позволяет увеличить средний размер кристаллов на 0,07 мм и уменьшить содержание фракции класса менее 0,140 мм на 7,13 масс. %.

4. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ СПОСОБА УЛУЧШЕНИЯ ТОВАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЛОРИДА КАЛИЯ

4.1 Технические решения для улучшения товарных характеристик хлорида калия

В результате лабораторных исследований установлено, что за счет обработки сгущенной суспензии хлорида калия перед фильтрацией паром и эффекта перекристаллизации можно повысить в кристаллизате содержание KCl , уменьшить содержание пылевидных фракций в продукте и повысить средний размер кристаллов. Снижение содержания пылевидных фракций достигается за счет процесса перекристаллизации суспензии галургического хлорида калия, протекающего при воздействии пара. Оптимальное количество подаваемого пара (в пересчете на конденсат) в суспензию составляет 16,2 кг на 1000 кг жидкой фазы. Для реализации технического решения способа снижения содержания пылевидных фракций в хлориде калия были поставлены следующие цели и задачи.

Цель испытаний: опытно-промышленная отработка оптимального режима способа снижения содержания пылевидной фракции в галургическом продукте СОФ СКРУ-1 на 6-7%.

Задачами испытаний являлись:

1. Установление характеристик кристаллизата KCl , поступающего после ВКУ на фильтры, осадка KCl после фильтрации и готового продукта KCl после сушки при работе химической фабрики по регламентному (контрольному) режиму.

2. Проведение опытно-промышленных испытаний с обработкой суспензии KCl перед фильтрацией острым паром с определением характеристик кристаллизата KCl , поступающего после обработки паром на фильтры, осадка KCl после фильтрации и готового продукта KCl после сушки.

3. Анализ полученных результатов и выявление оптимального режима обработки острым паром суспензии КСl перед фильтрацией, при котором обеспечиваются наилучшие показатели: снижение содержания пылевидной фракции и влаги в хлористом калии, поступающем на сушку, снижение содержания пылевидной фракции и NaCl в готовом продукте при минимальном снижении выхода продукта КСl.

Принципиальная технологическая схема стадии обработки суспензии КСl перед фильтрацией острым паром кристаллизата и способа улучшения товарных характеристик хлорида калия представлена на рисунке 4.1.

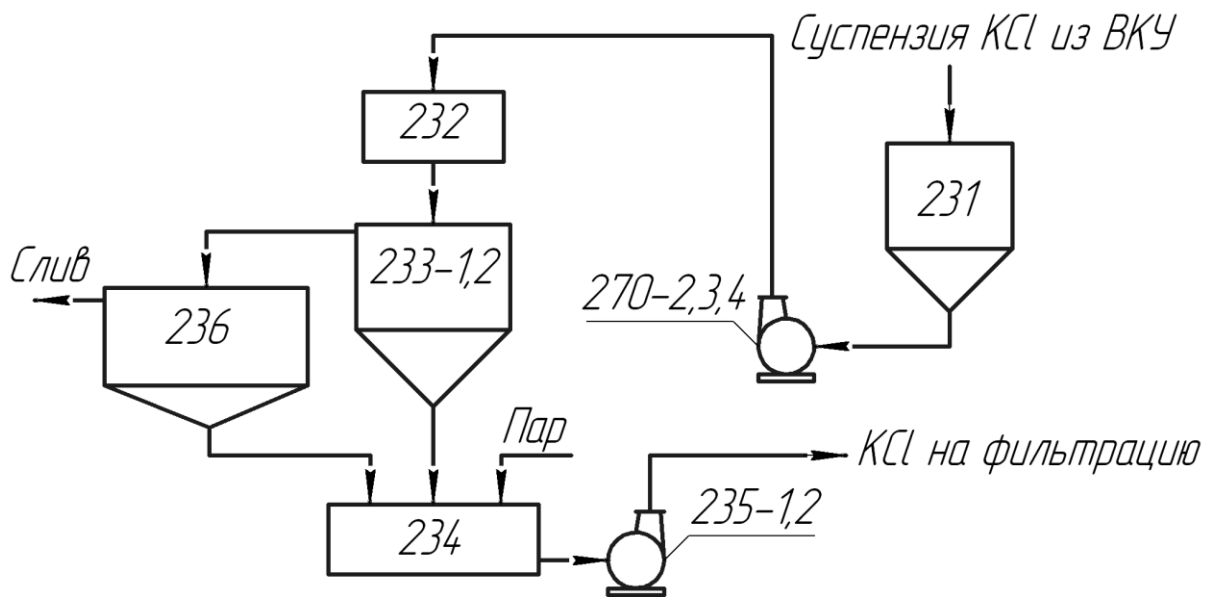


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема стадии обработки суспензии КСl перед фильтрацией острым паром кристаллизата хлористого калия на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»: 231 – бак-гидрозатвор; 270-2,3,4 и 235-1,2 – насосы; 232 – пульподелитель; 233-1,2 – сгустители типа «Брандес»; 236 – отстойник типа «Дорр»; 234 – сборник

Суспензия кристаллизата после ВКУ поступает в бак-гидрозатвор (231). Из бака-гидрозатвора суспензия кристаллизата насосами (270-2,3,4) подается в пульподелитель (232), откуда 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 с помощью насосов (235-1,2) сгущенная суспензия кристаллизата поступает на фильтрацию. Фильтрация хлорида калия осуществляется на центрифугах и ленточных вакуум-фильтрах. После фильтрации хлористый калий направляется на сушку в печь кипящего слоя.

Для обработки суспензии хлористого калия перед стадией фильтрации используется пар с температурой 200°C при давлении 0,8 МПа. Обработка паром суспензии осуществляется в сборнике (позиция 234). Жидкая фаза, поступающая в сборник – насыщенный раствор по хлоридам калия и натрия. Твердая фаза, поступающая в сборник – галургический хлорид калия.

Разработан вариант распределительного устройства и способ монтажа распределительного устройства в сборнике (рисунок 4.2). Устройство представляет собой трубу с наружным диаметром 193,7 мм и толщиной стенки 2 мм. Длина трубы составляет не менее 2000 мм. Для соединения устройства с линией пара может использоваться фланцевое соединение. Устройство помещается в сборник перпендикулярно крышке через штуцер таким образом, что расстояние от нижней части трубы до дна сборника составляет 120 мм.

При вводе пара в суспензию происходит разогрев суспензии хлорида калия. Пар при температуре 200°C и давлении 0,8 МПа имеет следующие свойства: плотность – 3,835 кг/м³; изобарная теплоемкость – 2,303 кДж/(кг·К). Удельная теплота конденсации водяного пара составляет 2258 кДж/кг. Теплоемкость воды при температуре 100°C составляет 4,215 кДж/(кг·К) [88]. Изобарная теплоемкость галургического хлорида калия при температуре 25°C равна 0,69 кДж/(кг·К). Изобарная теплоемкость эвтонического раствора хлоридов калия и натрия при температуре 25°C составляет 3,1 кДж/(кг·К) [56]. На основании справочных данных характеристик потоков и растворимости хлорида калия проведены расчеты изменения температуры суспензии и количества хлорида калия, переходящего в жидкую фазу, при различном расходе водяного пара (рисунки 4.3-4.4). При расчетах принято массовое соотношение фаз жидкость/твердое в суспензии, поступающей в сборник, равное 1/1; расход твердой фазы в суспензии – 140 т/час.

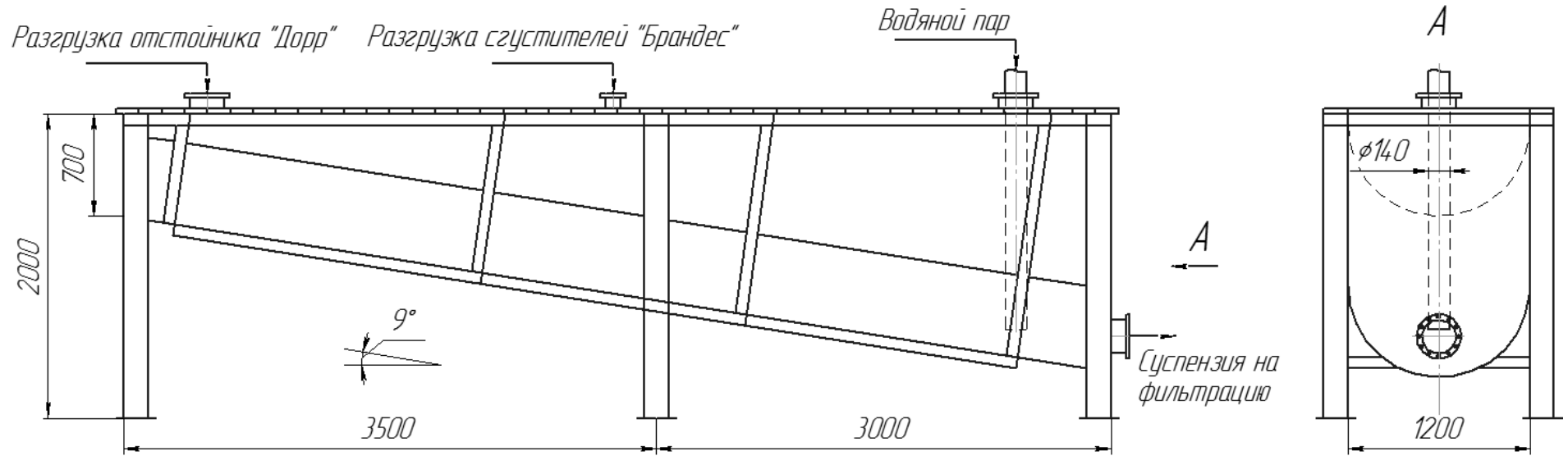


Рисунок 4.2 – Установка устройства для распределения пара в суспензии в сборнике позиции 234 на принципиальной технологической схеме стадии сгущения кристаллизата при производстве мелкокристаллического хлористого калия на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»

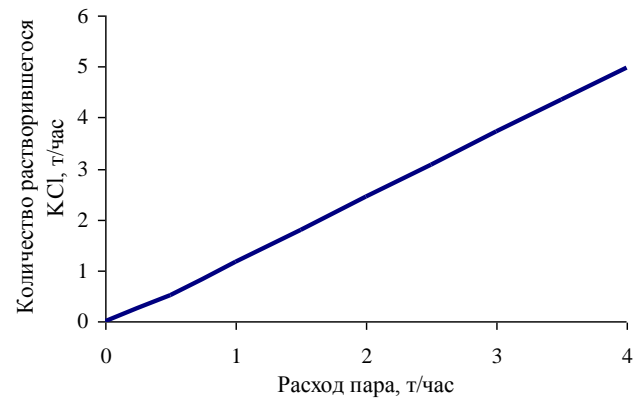
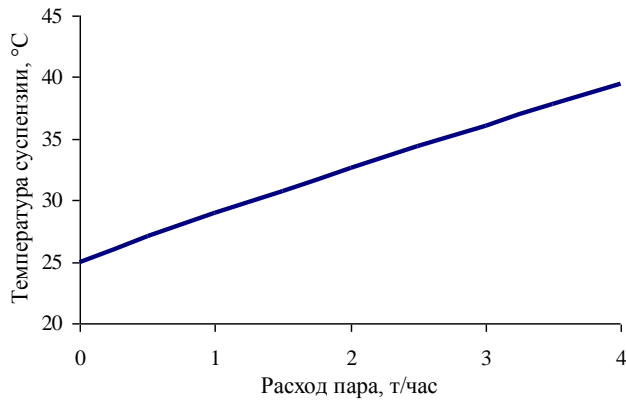


Рисунок 4.3 – Расчетное значение температуры суспензии KCl после ее обработки острым паром с температурой 200°C и давлении 0,8 МПа

Рисунок 4.4 – Расчетное количество растворившегося KCl после обработки суспензии острым паром с температурой 200°C и давлении 0,8 МПа

На основании расчетов рекомендуется расход пара поддерживать не более 2,5 т/час, так как при этом достигается повышение температуры суспензии до величины 33,4°C, необходимой для протекания процесса перекристаллизации, и исключается значительная инкрустация на стенках трубопроводов и оборудования в результате кристаллизации KCl при охлаждении суспензии. Составлена и согласована программа опытно-промышленных испытаний способа снижения содержания пылевидной фракции в галургическом продукте СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».

4.2 Результаты опытно-промышленных испытаний на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»

Опытно-промышленные испытания (ОПИ) способа улучшения товарных характеристик галургического продукта KCl проводили в две серии: первая серия осенью – 26.11.2015; вторая серия весной – 15.03.2016 (Приложение А). В таблицах 4.1-4.11 представлены результаты ОПИ способа снижения содержания пылевидной фракции в галургическом продукте СКРУ-1.

Таблица 4.1 – Показатели работы СОФ СКРУ-1 при проведении опытно-промышленных испытаний (первая серия испытаний, дата проведения 26.11.2015)

Дата, время	Разгрузка поз. 233				Пар в сборник поз. 234	Сборник поз. 234				Хлористый калий до сушки			Хлористый калий после сушки					
	NaC I	KCl	Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм		Темпера- тура	Ж:Т	Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм	поз. 301		Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм	поз. 401-6			Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм
										воды	NaC I			нагрузка	NaC I	KCl		
	Массовая доля, %		менее 0,1 мм	т/ч		°C	менее 0,1 мм	Массовая доля, %		менее 0,1 мм	т/ч	Массовая доля, %		менее 0,1 мм				
26.11.2015г.	Контрольный режим																	
12 ⁰⁰	4,1	95,3	5,8	0,22	-	25	1,3	3,0	0,24	7,2	1,00	13,2	0,19	118	1,19	98,6	20,2	0,18
12 ¹⁰	6,8	92,4	4,7	0,23		25	1,2	4,4	0,21	7,2	1,14	10,4	0,20	131	1,34	98,3	26,4	0,16
12 ²⁰	4,5	94,9	5,8	0,22		26	1,2	5,9	0,21	7,2	1,19	10,5	0,20	148	1,34	98,5	20,9	0,17
Среднее	5,1	94,2	5,4	0,22		25	1,2	4,4	0,22	7,2	1,11	11,4	0,20	132	1,29	98,5	22,5	0,17
26.11.2015г.	Максимальный расход пара																	
13 ⁰⁰	4,4	95,1	5,6	0,23	2,5	32	1,4	7,9	0,20	6,9	0,90	6,9	0,21	108	1,08	98,7	23,3	0,17
13 ²⁰	4,2	95,3	3,8	0,25		30	1,1	6,4	0,22	7,0	0,84	6,7	0,22	154	1,06	98,8	14,7	0,20
13 ⁴⁰	4,2	95,3	4,0	0,25		31	1,9	9,4	0,21	6,7	0,80	3,4	0,26	142	0,96	98,9	18,9	0,18
14 ⁰⁰	3,8	95,7	4,8	0,25		31	1,3	7,3	0,22	6,6	0,80	4,2	0,25	127	0,97	98,9	12,2	0,22
14 ²⁰	3,8	95,7	3,9	0,26		31	1,6	10,1	0,22	6,8	0,89	4,8	0,27	119	0,98	98,8	13,2	0,22
Среднее	4,1	95,4	4,4	0,25	2,5	31	1,5	8,2	0,21	6,8	0,85	5,2	0,24	130	1,01	98,8	16,5	0,20

Таблица 4.2 – Гранулометрический состав кристаллизата КС1 в суспензии разгрузки сгустителей типа «Брандес» позиции 233-1,2 (первая серия испытаний, дата проведения 26.11.2015)

Дата, время	Гранулометрический состав										Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)
	свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063	Средний диаметр d_{cp} , мм	
	Массовая доля фракций, %										
26.11.2015 г.	Контрольный режим										
12 ⁰⁰	0,0	0,1	3,1	26,1	14,0	30,3	20,6	4,8	1,0	0,22	5,8
12 ¹⁰	0,0	0,1	3,8	31,9	15,6	27,4	16,5	3,8	0,9	0,23	4,7
12 ²⁰	0,1	0,1	2,3	27,2	14,2	29,3	21,0	4,8	1,0	0,22	5,8
Среднее	0,0	0,1	3,1	28,4	14,6	29,0	19,4	4,5	1,0	0,22	5,4
26.11.2015 г.	Максимальный расход пара										
13 ⁰⁰	0,1	0,0	2,3	30,9	20,4	21,3	19,4	4,6	1,0	0,23	5,6
13 ²⁰	0,0	0,2	5,4	38,8	15,8	17,7	18,3	3,1	0,7	0,25	3,8
13 ⁴⁰	0,1	0,2	6,3	36,1	16,7	18,4	18,2	3,3	0,7	0,25	4,0
14 ⁰⁰	0,1	0,1	6,3	39,9	14,7	16,3	17,8	3,8	1,0	0,25	4,8
14 ²⁰	0,1	0,2	7,6	37,3	19,0	15,0	16,9	3,2	0,7	0,26	3,9
Среднее	0,1	0,1	5,6	36,6	17,3	17,7	18,1	3,6	0,8	0,25	4,4

Таблица 4.3 – Гранулометрический состав кристаллизата КС1 в суспензии из сборника позиции 234 (первая серия испытаний, дата проведения 26.11.2015)

Дата, время	Гранулометрический состав										Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)
	свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063	Средний диаметр $d_{ср}$, мм	
	Массовая доля фракций, %										
26.11.2015 г.	Контрольный режим										
12 ⁰⁰	0,1	0,1	3,7	33,1	21,4	18,8	19,8	2,7	0,3	0,24	3,0
12 ¹⁰	0,0	0,1	2,1	23,8	21,0	22,1	26,5	3,9	0,5	0,21	4,4
12 ²⁰	0,1	0,1	2,1	24,6	18,7	21,7	26,8	4,8	1,1	0,21	5,9
Среднее	0,1	0,1	2,6	27,2	20,4	20,9	24,4	3,8	0,6	0,22	4,4
26.11.2015 г.	Максимальный расход пара										
13 ⁰⁰	0,1	0,0	2,3	19,5	16,5	21,0	32,7	6,5	1,4	0,20	7,9
13 ²⁰	0,1	0,1	4,1	24,7	18,6	18,4	27,6	5,2	1,2	0,22	6,4
13 ⁴⁰	0,2	0,1	4,1	21,7	16,6	17,8	30,1	7,3	2,1	0,21	9,4
14 ⁰⁰	0,1	0,1	5,2	26,6	17,7	16,6	26,4	6,0	1,3	0,22	7,3
14 ²⁰	0,1	0,1	5,0	25,6	16,6	15,8	26,7	7,6	2,5	0,22	10,1
Среднее	0,1	0,1	4,1	23,6	17,2	17,9	28,7	6,5	1,7	0,21	8,2

Таблица 4.4 – Гранулометрический состав кристаллизата KCl, поступающего на сушку (первая серия испытаний, дата проведения 26.11.2015)

Дата, время	М.д. воды	Гранулометрический состав										Среднее содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)	Массовая доля NaCl, %	
		свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063	Средний диаметр d _{ср} , мм			
	%	Массовая доля фракций, %												
26.11.2015 г.	Контрольный режим													
12 ⁰⁰	7,2	0,1	0,1	2,4	19,6	10,3	24,7	29,6	11,1	2,1	0,19	13,2	1,00	
12 ¹⁰	7,2	0,3	0,1	1,9	20,6	11,5	27,0	28,2	9,4	1,0	0,20	10,4	1,14	
12 ²⁰	7,2	0,1	0,1	1,8	19,6	11,1	27,5	29,3	9,3	1,2	0,20	10,5	1,19	
Среднее	7,2	0,2	0,1	2,0	19,9	11,0	26,4	29,0	9,9	1,4	0,20	11,4	1,11	
26.11.2015 г.	Максимальный расход пара													
13 ⁰⁰	6,9	0,2	0,2	2,7	22,7	12,9	29,1	25,3	5,9	1,0	0,21	6,9	0,90	
13 ²⁰	7,0	0,1	0,1	2,5	29,8	13,0	25,5	22,3	5,7	1,0	0,22	6,7	0,84	
13 ⁴⁰	6,7	0,1	0,6	6,8	37,1	13,5	24,0	14,5	2,9	0,5	0,26	3,4	0,80	
14 ⁰⁰	6,6	0,2	0,4	6,3	36,1	13,6	23,2	16,0	3,8	0,4	0,25	4,2	0,80	
14 ²⁰	6,8	0,2	0,2	9,4	40,8	12,3	19,0	13,3	3,9	0,9	0,27	4,8	0,89	
Среднее	6,8	0,2	0,3	5,5	33,3	13,1	24,2	18,3	4,4	0,8	0,24	5,2	0,85	
Гранулометрический состав кристаллизата с ленточного вакуум-фильтра														
13 ²⁰	8,8	0,2	0,1	5,4	33,1	13,2	24,8	18,6	4,0	0,6	0,24	4,6	0,83	
14 ⁰⁰	8,7	0,1	0,1	7,1	28,1	13,1	21,1	16,2	3,5	0,7	0,25	4,2	0,80	
Гранулометрический состав кристаллизата с центрифуг														
13 ²⁰	6,8	0,1	0,1	2,5	29,9	14,3	25,2	20,6	6,1	1,2	0,22	7,3	1,09	
14 ⁰⁰	6,7	0,1	0,1	2,6	30,1	13,6	24,7	21,3	6,1	1,4	0,22	7,5	1,33	

Таблица 4.5 – Гранулометрический состав хлористого калия после сушки (первая серия испытаний, дата проведения 26.11.2015)

Дата, время	Гранулометрический состав										Среднее диаметр $d_{ср}$, мм	Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)
	свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063			
	Массовая доля фракций, %											
26.11.2015 г.	Контрольный режим											
12 ⁰⁰	0,2	0,2	2,2	14,4	8,5	22,2	32,1	15,7	4,5	0,18	20,2	
12 ¹⁰	0,3	0,1	1,3	10,0	7,3	21,1	33,5	18,9	7,5	0,16	26,4	
12 ²⁰	0,2	0,2	1,8	13,0	8,7	22,8	32,4	15,6	5,3	0,17	20,9	
Среднее	0,2	0,2	1,8	12,5	8,2	22,0	32,7	16,7	5,8	0,17	22,5	
26.11.2015 г.	Максимальный расход пара											
13 ⁰⁰	0,3	0,1	1,5	12,6	8,6	21,5	31,9	16,8	6,5	0,17	23,3	
13 ²⁰	0,4	0,1	2,5	19,5	10,4	24,6	27,8	11,1	3,6	0,20	14,7	
13 ⁴⁰	0,1	0,2	2,8	16,7	9,2	21,9	30,2	14,0	4,9	0,18	18,9	
14 ⁰⁰	0,2	0,2	4,6	27,6	13,1	22,1	20,0	8,5	3,7	0,22	12,2	
14 ²⁰	0,1	0,1	4,8	27,9	12,7	21,6	19,6	9,1	4,1	0,22	13,2	
Среднее	0,2	0,1	3,2	20,9	10,8	22,3	25,9	11,9	4,6	0,20	16,5	

Таблица 4.6 – Показатели работы СОФ СКРУ-1 при проведении опытно-промышленных испытаний (вторая серия испытаний, дата проведения 15.03.2016)

Дата, время	Разгрузка поз. 233				Пар в сборник поз. 234	Сборник поз. 234				Хлористый калий до сушки				Хлористый калий после сушки					
	KCl	NaCl	Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм		Темпера- тура	Ж:Т	Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм	поз. 301		Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм	поз. 401-6			Содержа- ние пылевых фракций, %	Средний диаметр кристалла, мм	
										воды	NaCl			нагрузка	KCl	NaCl			
	Массовая доля, %		менее 0,1 мм	т/ч		°C	менее 0,1 мм	Массовая доля, %		менее 0,1 мм	т/ч	Массовая доля, %		менее 0,1 мм					
15.03.2016 г.	Контрольный режим																		
11 ³⁰	93,6	5,89	10,6	0,25	-	20	1,3	9,7	0,25	6,8	1,26	7,4	0,25	140	98,3	1,47	10,7	0,24	
12 ⁰⁰	94,9	4,52	8,2	0,25		20	1,3	7,6	0,25	6,9	1,24	9,6	0,24	152	98,3	1,47	14,1	0,21	
12 ³⁰	94,0	5,32	11,1	0,24		19	1,2	8,1	0,26	6,8	0,99	5,4	0,26	142	98,4	1,39	13,4	0,21	
Среднее	94,2	5,2	10,0	0,25		20	1,3	8,5	0,25	6,8	1,2	7,5	0,25	145	98,3	1,4	12,7	0,22	
15.03.2016 г.	Максимальный расход пара																		
13 ⁰⁰	91,8	7,33	10,1	0,26	2,5	25	1,3	8,5	0,27	6,9	1,08	7,8	0,25	128	98,7	1,13	6,4	0,25	
14 ⁰⁰	93,8	5,53	10,2	0,26		25	1,1	5,4	0,28	6,7	1,26	8,4	0,25	142	98,6	1,23	7,9	0,25	
15 ⁰⁰	94,7	4,70	12,1	0,25		26	1,4	4,5	0,29	6,8	1,24	7,2	0,26	135	98,5	1,29	8,7	0,26	
16 ⁰⁰	95,4	4,10	6,6	0,28		26	1,3	6,7	0,28	6,3	1,15	8,4	0,24	119	98,6	1,29	11,3	0,22	
Среднее	93,9	5,4	9,8	0,26		26	1,3	6,3	0,28	6,7	1,2	8,0	0,25	131	98,6	1,2	8,6	0,25	

Таблица 4.7 – Гранулометрический состав кристаллизата в суспензии разгрузки сгустителей типа «Брандес» позиции 233-1,2 (вторая серия испытаний, дата проведения 15.03.2016)

Дата, время	Гранулометрический состав										Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)
	свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063	Средний диаметр $d_{ср.}$ мм	
	Массовая доля фракций, %										
15.03.2016 г.	Контрольный режим										
11 ³⁰	0,1	0,7	10,1	30,2	10	19,2	19,1	7,8	2,8	0,25	10,6
12 ⁰⁰	0	0,4	9,5	34,6	11,1	20,5	15,7	5,8	2,4	0,25	8,2
12 ³⁰	0,1	0,2	7,5	34,4	11,1	19,1	16,5	7,7	3,4	0,24	11,1
Среднее	0,1	0,4	9,0	33,1	10,7	19,6	17,1	7,1	2,9	0,25	10,0
15.03.2016 г.	Максимальный расход пара										
13 ⁰⁰	0,2	0,8	10,8	34,4	10,2	18,0	15,5	7,1	3,0	0,26	10,1
14 ⁰⁰	0,1	1,1	11,6	32,7	10,1	17,2	17,0	7,3	2,9	0,26	10,2
15 ⁰⁰	0,1	0,4	11,9	30,3	8,5	17,5	19,2	8,5	3,6	0,25	12,1
16 ⁰⁰	0,1	1,4	12,9	36,0	10,3	17,8	14,9	4,8	1,8	0,28	6,6
Среднее	0,1	0,9	11,8	33,4	9,8	17,6	16,7	6,9	2,8	0,26	9,8

Таблица 4.8 – Гранулометрический состав кристаллизата в суспензии из сборника позиции 234 (вторая серия испытаний, дата проведения 15.03.2016)

Дата, время	Гранулометрический состав										Средний диаметр d_{cp} , мм	Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)
	свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063			
	Массовая доля фракций, %											
15.03.2016 г.	Контрольный режим											
11 ³⁰	0,1	0,9	11,4	29,9	9,5	19,9	18,6	6,9	2,8	0,25	9,7	
12 ⁰⁰	0,1	0,4	9,3	36,0	10,4	20,1	16,1	5,3	2,3	0,25	7,6	
12 ³⁰	0,2	0,6	10,7	35,5	11,2	18,9	14,8	5,9	2,2	0,26	8,1	
Среднее	0,1	0,6	10,5	33,8	10,4	19,6	16,5	6,0	2,4	0,25	8,5	
15.03.2016 г.	Максимальный расход пара											
13 ⁰⁰	0,1	1,7	11,8	34,4	10,4	17,6	15,5	6,0	2,5	0,27	8,5	
14 ⁰⁰	0,1	1,0	13,9	36,8	9,5	18,9	14,4	4,0	1,4	0,28	5,4	
15 ⁰⁰	0,1	0,9	17,8	36,5	10,0	17,3	12,9	3,5	1,0	0,29	4,5	
16 ⁰⁰	0,1	1,2	15,0	36,2	10,1	16,9	13,8	4,8	1,9	0,28	6,7	
Среднее	0,1	1,2	14,6	36,0	10,0	17,7	14,2	4,6	1,7	0,28	6,3	

Таблица 4.9 – Гранулометрический состав кристаллизата, поступающего на сушку (вторая серия испытаний, дата проведения 15.03.2016)

Дата, время	М.д. воды	Гранулометрический состав										Средний диаметр d_{cp} , мм	Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)	Массовая доля NaCl, %
		свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063				
	Массовая доля фракций, %													
15.03.2016 г.	Контрольный режим													
11 ³⁰	6,8	0,1	0,2	9,1	33,5	11,2	19,8	18,7	5,5	1,9	0,25	7,4	1,26	
12 ⁰⁰	6,9	0	0,1	5,5	37,5	10,9	20,1	16,3	6,7	2,9	0,24	9,6	1,24	
12 ³⁰	6,8	0,1	0,3	6,5	40,5	12,7	21,1	13,4	4,1	1,3	0,26	5,4	0,99	
Среднее	6,8	0,1	0,2	7,0	37,2	11,6	20,3	16,1	5,4	2,0	0,25	7,5	1,2	
15.03.2016 г.	Максимальный расход пара													
13 ⁰⁰	6,9	0,1	0,1	6,8	38,5	10,9	20,0	15,8	5,2	2,6	0,25	7,8	1,08	
14 ⁰⁰	6,7	0	0,1	6,5	39,1	9,3	19,6	17	5,7	2,7	0,25	8,4	1,26	
15 ⁰⁰	6,8	0	0,1	8,7	42,0	8,5	18,2	15,3	5,2	2,0	0,26	7,2	1,24	
16 ⁰⁰	6,3	0	0,1	6,5	37,6	9,8	20,1	17,5	6,0	2,4	0,24	8,4	1,15	
Среднее	6,7	0	0,1	7,125	39,3	9,6	19,5	16,4	5,5	2,4	0,25	8,0	1,2	

Таблица 4.10 – Гранулометрический состав хлористого калия после сушки (вторая серия испытаний, дата проведения 15.03.2016)

Дата, время	Гранулометрический состав										Средний диаметр d_{cp} , мм	Содержание пылевых фракций, % (менее 0,1 мм)
	свыше 1,0	от 1,0 до 0,63	от 0,63 до 0,4	от 0,4 до 0,25	от 0,25 до 0,2	от 0,2 до 0,16	от 0,16 до 0,1	от 0,1 до 0,063	менее 0,063			
	Массовая доля фракций, %											
15.03.2016 г.	Контрольный режим											
11 ³⁰	0,1	0,5	9,1	28,1	9,3	22,1	20,1	7,4	3,3	0,24	10,7	
12 ⁰⁰	0,1	0,1	5,5	25,0	8,2	21,8	25,2	8,9	5,2	0,21	14,1	
12 ³⁰	0,1	0,1	4,8	26,2	10,0	21,3	24,1	9,0	4,4	0,21	13,4	
Среднее	0,1	0,2	6,5	26,4	9,2	21,7	23,1	8,4	4,3	0,22	12,7	
15.03.2016 г.	Максимальный расход пара											
13 ⁰⁰	0,1	0,1	8,1	38,9	10,3	20,0	16,1	4,6	1,8	0,25	6,4	
14 ⁰⁰	0,1	0,3	7,3	37,6	6,3	21,4	19,1	6,1	1,8	0,25	7,9	
15 ⁰⁰	0,1	0,4	12,0	32,3	8,9	20,0	17,6	6,3	2,4	0,26	8,7	
16 ⁰⁰	0,1	0,3	9,0	28,6	8,3	20,5	21,9	8,3	3,0	0,22	11,3	
Среднее	0,1	0,3	9,1	34,4	8,5	20,5	18,7	6,3	2,3	0,25	8,6	

Таблица 4.11 – Средние показатели и характеристики продукта СОФ СКРУ-1 двух серий опытно-промышленных испытаний по улучшению товарных характеристик КС1

	Сборник поз. 234				Хлористый калий до сушки				Хлористый калий после сушки			
	Темпе- ратура, °С	Соотно- шение Ж:Т	Содержа- ние фракции -0,1 мм, масс.-%	Средний диаметр кристалла, мм	Массовая доля, %		Содержа- ние фракции -0,1 мм, масс.-%	Средний диаметр кристалла, мм	Массовая доля, %		Содержа- ние фракции -0,1 мм, масс.-%	Средний диаметр кристалла, мм
					Вода	NaCl			KCl	NaCl		
Контрольный (1 серия ОПИ)	25	1,2	4,4	0,22	7,2	1,11	11,4	0,20	98,5	1,29	22,5	0,17
Пар 2,5 т/час (1 серия ОПИ)	31	1,5	8,2	0,21	6,8	0,85	5,2	0,24	98,8	1,01	16,5	0,20
Контрольный (2 серия ОПИ)	20	1,3	8,5	0,25	6,8	1,2	7,5	0,25	98,3	1,4	12,7	0,22
Пар 2,5 т/час (2 серия ОПИ)	26	1,3	6,3	0,28	6,7	1,2	8,0	0,25	98,6	1,2	8,6	0,25

4.3 Анализ результатов опытно-промышленных испытаний на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»

В контрольных экспериментах двух серий опытно-промышленных испытаний (без обработки паром) наблюдаются колебания в гранулометрическом составе и содержании основного вещества в хлориде калия. В первой серии опытно-промышленных испытаний продукт после сушки имеет средний массовый размер 0,17 мм (0,22 мм при проведении второй серии ОПИ); содержание фракции размером менее 0,1 составляет 22,5 масс.% (12,7 масс.% при проведении второй серии ОПИ); содержание КСl в продукте составляет 98,5 масс.% (98,3 масс.% при проведении второй серии ОПИ). Различия в характеристиках получаемого хлорида калия после сушки можно объяснить колебаниями состава оборотного маточного раствора и сильвинитовой руды. Как отмечают авторы [89] состав сильвинитовых руд, добываемых на Соликамских рудоуправлениях ПАО «Уралкалий» колеблется и содержит 20-28% сильвина, 65-80% галита и 0,8-3,7% нерастворимого в воде остатка. Содержание хлорида магния в сильвините, перерабатываемом на СКРУ-1 колеблется в диапазоне 0,11-0,16 масс.% [20]. Известно, что содержащиеся примеси в маточном растворе, попадающие при растворении руды, оказывают влияние на размер кристаллов хлорида калия, получаемого при кристаллизации [8]. Помимо хлорида магния в составе сильвинитовой руды содержатся другие растворимые примеси [4], которые могут накапливаться в оборотном маточном растворе, и тем самым влиять на размеры получаемого при кристаллизации хлорида калия. Так же причиной изменения гранулометрического состава получаемого продукта является сезонные колебания температуры технологических потоков. Для создания вакуума на ВКУ используются поверхностные конденсаторы [4], в которых для охлаждения используется раствор со шламохранилища. Шламохранилища располагаются на открытом воздухе и температура жидкой фазы в них напрямую зависит от температуры окружающей среды, что подтверждается различиями температуры суспензии при проведении ОПИ.

На рисунках 4.5 и 4.6 представлены гистограммы среднего размера кристаллов и содержания пылевидных фракций размером менее 0,1 мм в хлористом калие на различных стадиях производства при контрольном режиме и при обработке суспензии острым паром (2,5 т/час) перед стадией фильтрации в сборнике поз. 234.

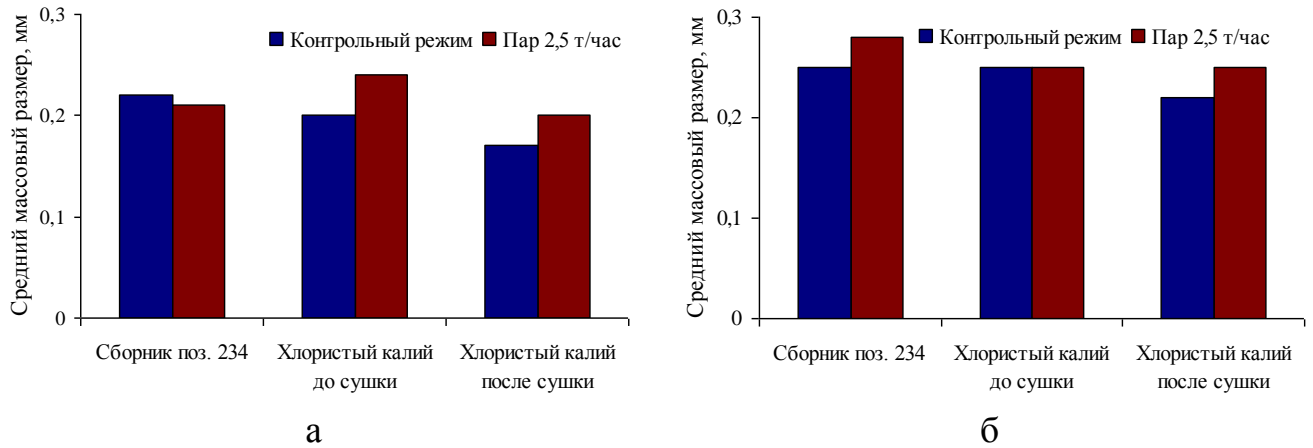


Рисунок 4.5 – Средний массовый размер кристаллов хлористого калия на различных стадиях производства при проведении ОПИ на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»: а – первая серия (26.11.2015); б – вторая серия (15.03.2016)

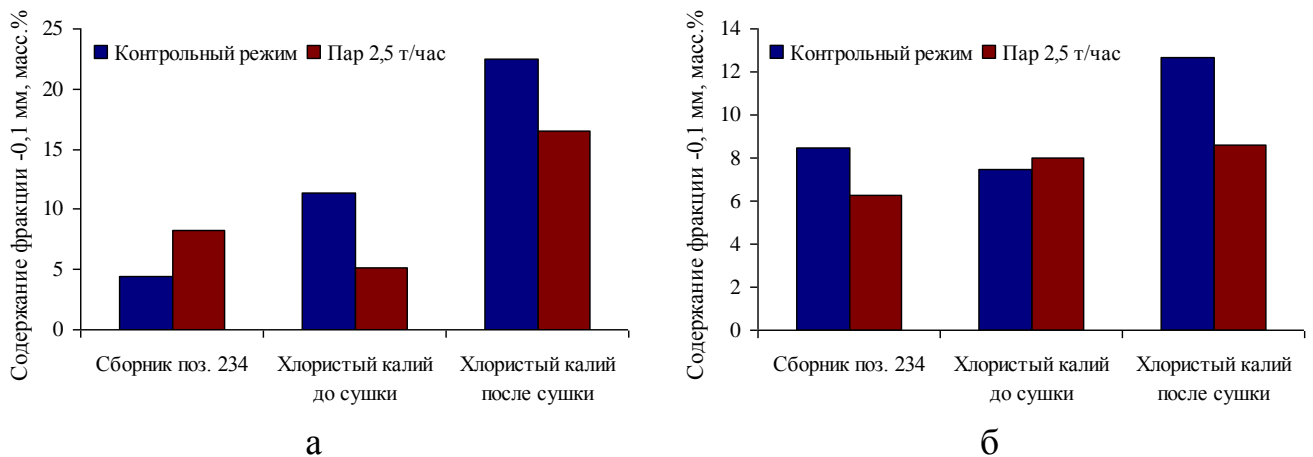


Рисунок 4.6 – Содержание пылевидных фракций размером менее 0,1 мм в хлористом калии на различных стадиях производства при проведении ОПИ на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»: а – первая серия (26.11.2015); б – вторая серия (15.03.2016)

В результате обработки суспензии острым паром (температура 200°C при давлении 0,8 МПа) в обеих сериях ОПИ с расходом 2,5 т/час в сборнике позиции 234 наблюдается увеличение температуры суспензии на 6°C.

Из данных рисунка 4.5 и таблицы 4.11 видно, что при обработке острым паром суспензии перед стадией фильтрации средний массовый размер кристаллов после сушки возрастает с 0,17 мм до 0,20 мм в первой серии и с 0,22 мм до 0,25 мм во второй серии ОПИ.

Из данных таблицы 4.11 и рисунков 4.5-4.6 видно, что непосредственно в сборнике позиции 234 при обработке паром наблюдается незначительное уменьшение среднего размера кристаллов КСІ и увеличение содержания фракции -0,1 мм в первой серии ОПИ. Во второй серии ОПИ данная тенденция не наблюдается. Согласно эффекта Оствальдского созревания [10, 14] в первую очередь растворяются частицы малых размеров. В первой серии ОПИ в сборнике позиции 234 в контрольном режиме содержание фракции -0,1 мм меньше, чем во второй серии ОПИ, и при одинаковом расходе пара в первой серии происходит растворение не только данной фракции, но и частичное растворение фракций размером больше 0,1 мм. Укрупнение кристаллов и снижение содержания фракции -0,1 мм в продукте происходит главным образом за счет перекристаллизации кристаллов КСІ вследствие охлаждения обработанной паром суспензии. В результате обработки суспензии острым паром наблюдается снижение содержания влаги в хлористом калии при поступлении на стадию сушки. В первой серии ОПИ содержание влаги в КСІ перед сушкой уменьшается с 7,2 до 6,8 масс.%, во второй серии ОПИ – с 6,8 до 6,7. Уменьшение влажности осадка КСІ, поступающего на сушку, обусловлено уменьшением содержания пылевидных фракций. Во второй серии ОПИ изменение среднего размера и содержания фракции размером -0,1 мм является незначительным, по сравнению с первой серией ОПИ. По этой причине изменение влажности перед сушкой в первой серии ОПИ составляет 0,4 масс.%, а во второй серии ОПИ – 0,1 масс.%.

Следует отметить также, что при обработке паром суспензии кристаллизата КСІ в хлористом калии перед стадией сушки и после сушки наблюдается

уменьшение содержания хлорида натрия. В первой серии ОПИ в продукте после сушки содержание NaCl снижается с 1,29 до 1,01 масс.%, во второй серии ОПИ – с 1,40 до 1,20 масс.%.

4.4 Выводы и рекомендации по результатам опытно-промышленных испытаний способа улучшения товарных характеристик хлорида калия

1. По результатам двух серий опытно-промышленных испытаний способа улучшения товарных характеристик хлорида калия установлено, что за счет обработки острым паром суспензии хлористого калия с расходом пара 2,5 т/ч перед стадией фильтрации снижается содержания пылевидных фракций размером -0,1 мм в первой серии испытаний с 22,5 до 16,5 масс.%, а во второй серии – с 12,7 до 8,6 масс.%. Возрастает средний размер кристаллов KCl с 0,17 мм до 0,20 мм в первой серии и с 0,22 мм до 0,25 мм во второй серии ОПИ.

2. В результате обработки суспензии острым паром происходит увеличение температуры суспензии на 6°C, уменьшается влажность хлористого калия, поступающего на сушку, в первой серии испытаний – с 7,2 до 6,8 масс.%, во второй серии – с 6,8 до 6,7, а также происходит уменьшение содержания хлорида натрия в продукте после сушки в первой серии – с 1,29 до 1,01 масс.%, во второй серии – с 1,40 до 1,20 масс.%.

3. Различия товарных характеристик получаемого хлорида калия в первой серии испытаний (осенний период) и второй серии (весенний период) объясняются колебаниями состава оборотного маточного раствора и сильвинитовой руды. Так же причиной изменения гранулометрического состава получаемого продукта является сезонные колебания температуры технологических потоков, в частности раствора шламахранилища, используемого в поверхностных конденсаторах ВКУ.

4. Разработанный способ улучшения товарных характеристик хлорида калия предложено использовать в производстве галургического KCl на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА АМИНИРОВАННОГО ПРОДУКТА ПРИ ХРАНЕНИИ НА СКЛАДЕ И ПРОЦЕССА ДЕГРАДАЦИИ АНТИСЛЕЖИВАТЕЛЯ ЖСК НА СТАДИИ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ

5.1 Исследование изменения гранулометрического состава аминированного продукта КСl при хранении на складе

Для предотвращения слеживаемости галургического хлористого калия с содержанием основного вещества 98% на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» осуществляют его обработку плавом амина. На рисунке 5.1 представлена принципиальная технологическая схема обработки КСl антислеживателем – плавом амина на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».

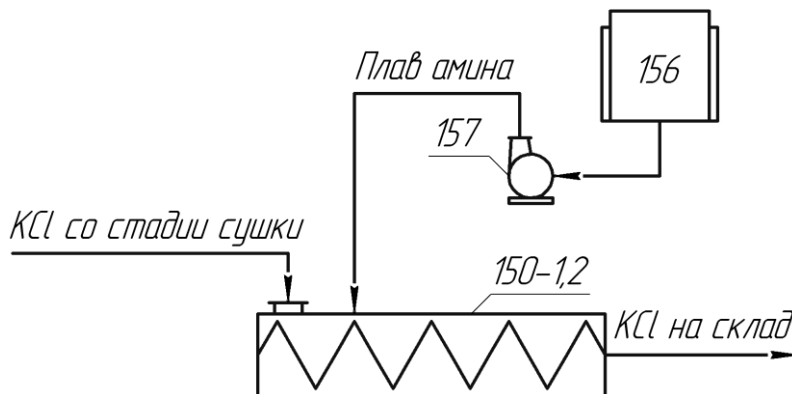


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема стадии обработки хлористого калия с содержанием основного вещества 98% антислеживателем (плавом амина) на СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»

Хлористый калий со стадии сушки поступает в смесители (150-1,2). Через воздушные форсунки в поток хлористого калия производится распыление плава аминов для равномерного распределения. Подача расплава аминов осуществляется из расходного бака (156) дозировочным насосом (157). Расходный бак (156) оборудован паровой рубашкой для поддержания температуры плава амина. Регламентированный расход плава амина составляет

0,210 кг/т хлористого калия. Обработанный антислеживателем хлористый калий направляется на склад хранения, где хранится россыпью.

В результате хранения на складе в течение 3-х суток обработанного плавом амина хлорида калия с содержанием основного вещества 98%, установлено, что в продукте возрастает содержание пылевидных фракций KCl (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Грансостав хлорида калия с содержанием основного вещества 98% масс.%, обработанного плавом амина, и после его хранения на складе (усредненные данные ПАО «Уралкалий» за 2015 год)

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

Из данных таблицы 5.1 следует, что после обработки хлорида калия антислеживателем (плавом амина) и последующего хранения на складе средний размер уменьшается с 0,25 до 0,20 мм, содержание фракции с размером меньше 0,1 мм увеличивается с 7,49 до 16,02 масс.%. Уменьшение среднего размера частиц и увеличение содержания пылевидной фракции с размером менее 0,1 мм ухудшает товарные характеристики хлористого калия, повышает слеживаемость и приводит к большим потерям при погрузке и транспортировке продукта [3].

С целью выявления влияния плава амина на разрушение кристаллов хлористого калия проведены лабораторные исследования, в которых хлористый калий обрабатывали антислеживателем с расходом 100 и 300 г/т KCl с последующим хранением продукта под нагрузкой в течение 24 часов. При проведении исследований в качестве антислеживателей использовали:

- плава амина различных марок (стеариламин дистиллированный, Armin НТ, АТЗ-С, Flotigam S);

- раствор солянокислого амина (стеариламина дистиллированного) с концентрацией 0,8 масс.%;

- водный раствор ЖСК концентрацией 2 масс.%.

Ситовым методом определяли содержание фракции с размером менее 0,315 мм до и после обработки антислеживателем с последующим хранением хлорида калия под нагрузкой. На рисунке 5.2 представлены результаты изменения содержания фракций с размерами менее 0,315 мм после обработки КСl различными антислеживателями и хранения под нагрузкой в течение 24 часов в лабораторных условиях.

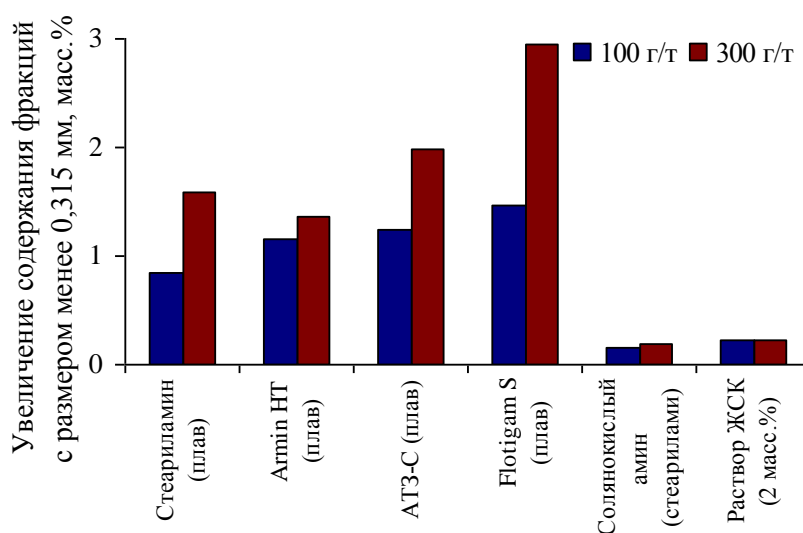


Рисунок 5.2 – Изменение содержания фракций с размерами менее 0,315 мм после обработки КСl различными антислеживателями и хранения под нагрузкой в течение 24 часов в лабораторных условиях

Из результатов экспериментов видно, что при использовании в качестве антислеживателя амина в виде плава (различных марок) усиливается разрушение кристаллов галургического хлорида калия при хранении под нагрузкой по сравнению с использованием раствора солянокислого амина или водного раствора ЖСК [68].

Одной из возможных причин разрушения кристаллов галургического хлорида калия является статическая нагрузка при хранении. Разрушение происходит в результате преодоления межатомных сил. Низкая прочность

кристаллов КСІ объясняется тем, что они представляют собой агломераты, имеют дефекты строения, которые возникают в процессе массовой кристаллизации [14]. Разрушения кристаллов начинаются со слабого места, при этом образуются трещины. Край трещины является источником концентрации напряжения, поэтому для продвижения трещины достаточно небольшого напряжения [90-92]. Дополнительным фактором, усиливающим разрушение частиц КСІ, может являться применение в качестве антислеживателя плава амина, который в свою очередь снижает статическую прочность кристаллов. Плав амина способствует большему разрушению кристаллов галургического хлорида калия за счет проникновения его внутрь трещин и между отдельными кристаллами в агломератах. При этом возникает расклинивающий эффект. Это явление также носит название эффект Ребиндера и определяет явление адсорбционного влияния среды на механические свойства и структуру твердых тел [93-95].

Следует также учитывать, что дефекты структуры на границе зерен, обладая избыточной энергией, являются местами преимущественной адсорбции ПАВ и каналами для их быстрой миграции. Адсорбция поверхностно-активных веществ снижает поверхностную энергию частиц, интенсифицируя процесс разрушения. Под действием капиллярных сил и разной полярности ПАВ, вклиниваясь в микротрещины, способствуют накоплению разрушающих напряжений. Механизм действия ПАВ можно представить следующим образом. В устье трещины происходит объемное течение вещества в зазоре или капилляре и растекание под действием поверхностного натяжения. В тупиковой части вязкое течение из-за малой ширины зазора затруднено. Здесь преобладает поверхностная миграция монослоев ПАВ вследствие быстрой двумерной диффузии [13, 96].

Также на разрушение кристаллов влияют силы электростатического отталкивания адсорбционных слоев, образованных плавом аминов. Амин является поверхностно-активным веществом и, следовательно, имеет полярную группу в виде NH^+ и аполярную группу в виде углеводородного радикала $-(\text{CH}_2)_n$. За счет своего строения амин создает большую разность зарядов на поверхности

микротрещин кристаллов и агломератов. В результате чего происходит взаимное отталкивание поверхностей и, как следствие, разрушение кристаллов соли [13].

Предполагается, что использование раствора солянокислого амина снимает разность зарядов с поверхности кристаллов хлорида калия и уменьшает разрушение, за счет снижения электростатического отталкивания адсорбционных слоев.

На основании полученных результатов исследований для снижения расклинивающего эффекта кристаллов хлорида калия при хранении под нагрузкой предлагается использовать амины не в виде плава, а в виде раствора солянокислого амина, или водного раствора ЖСК [68].

5.2 Исследование деградации антислеживателя ЖСК на стадии обработки готового продукта

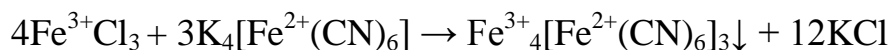
Другим видом антислеживателя, используемого в промышленности для обработки галургического хлористого калия, является железистосинеродистый калий (ЖСК). Нанесение антислеживателя в виде раствора ЖСК, в отличие от обработки плавом амина, на ПАО «Уралкалий» осуществляется после предварительного охлаждения хлорида калия до температуры 60°C. Охлаждение хлористого калия осуществляется в пластинчатых охладителях колонного типа оборотной водой. Нанесение антислеживателя осуществляется в смесителе путем распыления раствора антислеживателя на хлорид калия. Использование данного вида антислеживателя имеет свои недостатки. По данным замеров лабораторией ПАО «Уралкалий» после обработки галургического продукта антислеживателем ЖСК и хранения продукта на складе снижается содержание ЖСК на 20%.

5.2.1 Анализ литературных данных о возможных причинах деградации ЖСК на стадии обработки хлористого калия

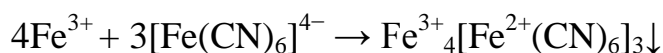
В состав антислеживателя ЖСК входит ферроцианид-ион, или гексацианоферрат (II)-ион, являющийся анионом железистосинеродистой кислоты $H_4[Fe(CN)_6]$. Кислота представляет собой кристаллическое вещество белого цвета,

легкорастворимое в воде и спирте. В твердом состоянии она устойчива, в присутствии же влаги постепенно синеет вследствие окисления с образованием «берлинской лазури» [58, 59]. Соли рассматриваемой кислоты, ферроцианиды, более устойчивы. Из них растворимы в воде лишь соли щелочных и щелочноземельных металлов. Реакция их растворов близка к нейтральной. Большинство остальных ферроцианидов малорастворимо или практически нерастворимо в воде и в холодных разбавленных кислотах [58]. По данным анализа научно-технической литературы [58, 97] ниже приведены вещества, образующие с ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ осадки.

При взаимодействии ферроцианида калия с хлоридом железа (III) образуется нерастворимый синий осадок, называемый «берлинской лазурью», который показывает на присутствие в исходном растворе ионов трехвалентного железа.

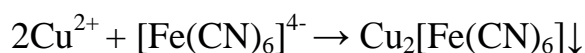


или в ионной форме,



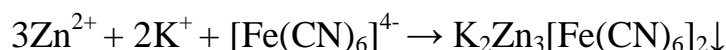
Берлинская лазурь – синий пигмент, смесь гексацианоферратов (II) от $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Гексацианоферрат (III) железа (II), то есть $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ называют «турнбулева синь». Известно, что «турнбулева синь» и «берлинская лазурь» – одно и то же вещество, а в процессе реакции происходит переход электронов от ионов Fe^{2+} к гексацианоферрат (III)-иону (валентная перестройка $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ к $\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ происходит практически мгновенно, обратную реакцию можно осуществить в вакууме при 300°C). В растворах ион Fe^{2+} даже слабыми окислителями легко окисляется до Fe^{3+} [58].

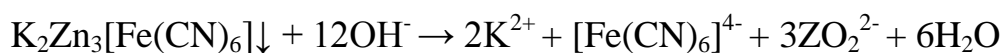
Соли меди (Cu^{2+}) в нейтральном или уксуснокислом растворе образуют красно-бурый осадок ферроцианида меди:



Осадок растворим в минеральных кислотах и в аммиаке.

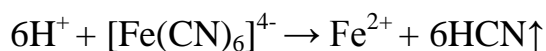
Соли цинка (Zn^{2+}) дают осадок белого цвета, растворимый в щелочах:



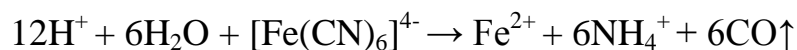


Ионы кальция и магния при взаимодействии с ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ образуют нерастворимые осадки $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для удаления ионов металлов из воды при приготовлении раствора антислеживателя добавляется сода, которая осаждает данные ионы. Таким образом, присутствие в воде ионов металлов, используемой для приготовления раствора антислеживателя, не является причиной деградации ЖСК, при условии, что в раствор антислеживателя вводится первоначально сода, а затем остальные реагенты.

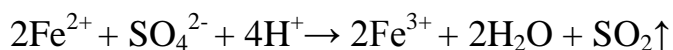
Разбавленная серная кислота при комнатной температуре не разлагает ферроцианиды. При длительном кипячении происходит разложение их с образованием цианистоводородной кислоты:



Концентрированная H_2SO_4 разлагает при нагревании все ферроцианиды:



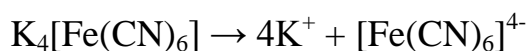
При этом Fe^{2+} -ионы окисляются серной кислотой, которая восстанавливается до SO_2 :



Как следует из приведенных реакций, окисление солей двухвалентного железа до трехвалентного железа концентрированной серной кислотой требует нагревания и определенного времени проведения реакции.

С целью оценки вероятности протекания химических процессов ЖСК с различными примесями, присутствующими в галургическом продукте КСІ проведены компьютерные расчеты термодинамических величин $\Delta\text{H}^\circ_{298}$, $\Delta\text{S}^\circ_{298}$ и изменения энергии Гиббса с использованием компьютерной программы «HSC Chemistry 6.00». Принято считать, что химические реакции протекают при условии, что изменение энергии Гиббса меньше нуля [97].

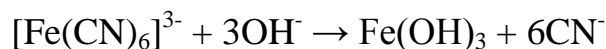
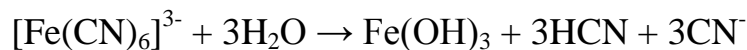
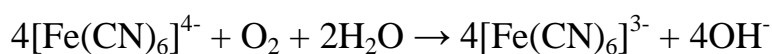
В водном растворе может протекать диссоциация ЖСК по схеме:



Значения изменения энергии Гиббса диссоциации ЖСК в водном растворе близкие к нулю (2,78 кДж/моль при 25°C и 1,03 кДж/моль при 100°C), что свидетельствует о термодинамическом равновесии данной реакции.

Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ не подвергается дальнейшей диссоциации в водном растворе по реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$ (изменение энергии Гиббса составляет 247,35 кДж/моль при 25°C и 221,82 кДж/моль при 100°C).

В присутствии кислорода распад водных растворов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в нейтральных и щелочных средах сопровождается осаждением гидроксида железа (III). При разложении возможно протекание следующих химических реакций [58]:



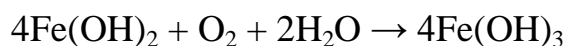
Для реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 4\text{OH}^-$ изменение энергии Гиббса составляет -16,61 кДж/моль при 25°C и -44,76 кДж/моль при 100°C. Значения изменения энергии Гиббса от 25 до 100°C имеют отрицательные значения, что свидетельствует о термодинамической вероятности протекания данной реакции. При увеличении температуры, термодинамическая вероятность протекания реакции возрастает, что подтверждается уменьшением значения изменения энергии Гиббса. В условиях равновесия количество продуктов реакции будет больше, чем исходных реагентов.

Для реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCN} + 3\text{CN}^-$ изменение энергии Гиббса в диапазоне температур от 25 до 100°C имеют положительные значения более 130 кДж/моль. При данных значениях данная реакция характеризуется малым выходом продуктов.

Для реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{CN}^-$ изменение энергии Гиббса имеет положительное значение (67,17 кДж/моль при 25°C и 34,86 кДж/моль при 100°C). Реакция характеризуется низкой полнотой протекания в прямом направлении. При температуре более 88°C значение изменения энергии Гиббса становится меньше 40 кДж, что свидетельствует о наступлении

термодинамического равновесия, и внешние воздействия на систему способны сместить равновесие данной реакции в сторону образования продуктов.

Авторы [58] отмечают, что реакция $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{CN}^-$ протекает через промежуточную стадию образования $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из $\text{Fe}(\text{OH})_2$ протекает по реакции:

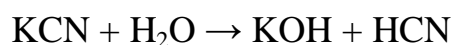


Изменение энергии Гиббса имеет отрицательные значения (-380,25 кДж/моль при 25°C и 358,82 кДж/моль при 100°C), что свидетельствует о термодинамической вероятности протекания реакции. Порядок величин свидетельствует о необратимости данной реакции. Образовавшийся гидроксид железа (III) представляет собой твердый осадок ($\text{PP} \approx 10^{-37}$) [98].

По результатам термодинамических расчетов можно сделать вывод, что в нейтральных и щелочных растворах в присутствии кислорода воздуха (растворенного и соприкасающегося с поверхностью раствора) происходит разложение иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. С увеличением температуры термодинамическая вероятность протекания основных реакций возрастает, что приводит к увеличению выхода гидроксида железа (III).

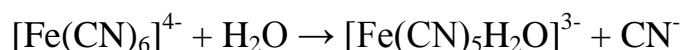
Ион CN^- связывается с K^+ с образованием растворенного KCN.

KCN в водном растворе подвергается гидролизу с образованием HCN:



Изменение энергии Гиббса для данной реакции составляет 1,73 кДж/моль при 25°C и 4,10 кДж/моль при 100°C. Значения изменения энергии Гиббса имеют значения близкие к 0, что свидетельствует о термодинамическом равновесии реакции гидролиза KCN. Образующаяся в результате гидролиза HCN является легколетучей. Вследствие удаления (испарения) HCN равновесие реакции гидролиза смещается в сторону продуктов реакции.

В литературных источниках [58, 95] отмечается, что ион Fe^{3+} способен образовывать комплексные соединения, лигандами в которых выступает вода. При этом реакция гидролиза может быть представлена в виде реакции:



Замещение ионов CN^- в комплексном соединении может происходить до полного их замещения с образованием $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Как отмечают авторы [99-104] скорость диссоциации ферроцианидов в водных растворах являются функциями от pH, температуры и окислительно-восстановительного потенциала раствора. В растворах в равновесии находятся ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ или $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в основном в области щелочных сред, поэтому при данных значениях pH скорость диссоциации комплексного иона является наименьшей. Авторы изучили диссоциацию ферроцианида ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) в растворе в темноте при 15°C . На основании полученных данных авторы сделали вывод, что в темноте скорости диссоциации очень низкие, и комплексный ион сохраняется в водном растворе. Однако, авторы отметили, что максимальные скорости разложения наблюдаются при низких значениях pH. Хотя ферро- и феррицианидные комплексы довольно стабильны в темноте, они могут быстро диссоциировать при воздействии света. Например, авторы David A. Dzombak, Rajat S. Ghosh, George M. Wong-Chong при pH=12 при воздействии рассеянного дневного света наблюдали начальную скорость разложения примерно 8% в час. Свет в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (длины волн менее 420 нм) ускоряет фотолиз ферро- и феррицианидов. Скорость фотоактивированной диссоциации зависит от интенсивности света, длины волны света, температуры, присутствия катализаторов и других параметров, но результаты экспериментальных исследований демонстрируют, что фотодиссоциация комплексов цианида железа при воздействии естественного света может быть очень быстрой. На основании экспериментов по фотолизу ферро- и феррицианидов авторы оценили период полураспада в середине дня (для середины лета в широте и климатических условиях Сент-Пол, Миннесота) для концентраций от 25 до 100 мкг/л, который составляет 18 и 64 мин соответственно. Фотолитическая деструкция ферро- и ферроцианидов следует приблизительно кинетике первого порядка на начальном этапе, но скорость замедляется по мере накопления свободного цианида в растворе. Хотя некоторые отличия скорости фотолиза гексацианоферрата наблюдались при различных значениях pH, не обнаружено последовательной

Таблица 5.2 – Значения pH водного раствора с массовым содержанием ЖСК равном 2% после нагрева

Температура нагрева, °С	Значения pH при различной длительности хранения раствора после нагрева (сутки)			
	0	3	7	10
25	7,13	8,10	8,10	8,03
60	7,97	7,92	7,81	7,86
80	8,56	7,97	7,88	7,89
100	8,91	8,60	7,94	7,98

Таблица 5.3 – Значения pH водного раствора с массовым содержанием ЖСК равном 5% после нагрева

Температура нагрева, °С	Значения pH при различной длительности хранения раствора после нагрева (сутки)			
	0	3	7	10
25	7,58	8,53	8,15	8,22
60	8,46	8,45	8,21	8,31
80	8,66	8,78	8,29	8,51
100	9,14	8,80	8,24	8,26

Из данных таблиц 5.2 и 5.3 видно, что при увеличении температуры нагрева и концентрации ЖСК в растворе происходит увеличение значения pH сразу после температурной обработки. Изменение величины pH косвенно подтверждает, что увеличение температуры ускоряет скорость протекания окислительно-восстановительных реакций. Исходя из теоретического анализа, можно сделать следующие выводы о возможных причинах деградации ЖСК:

1. В водном растворе ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ способен взаимодействовать с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} (присутствующие в виде примесей в воде, реагентах и хлориде калия) с образованием нерастворимых соединений – $\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Данные реакции могут приводить к снижению содержания ЖСК в растворе антислеживателя и хлориде калия после его нанесения.

2. В водном растворе ЖСК при наличии растворенного кислорода происходит химическое превращение ферроцианидного аниона с образованием $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, который за счет последующих химических реакций переходит в

гидроксид железа, который уже не выполняет роль антислеживающего реагента для хлорида калия.

3. При повышении температуры, термодинамическая вероятность протекания большинства рассматриваемых реакций увеличивается, о чем свидетельствует уменьшение значения изменения энергии Гиббса.

4. Анализ литературных данных показал, что на устойчивость иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в водном растворе оказывают влияние различные факторы, такие как воздействие солнечного света, pH среды, концентрация. Данные факторы способны оказывать влияние на смещение равновесия рассматриваемых реакций.

5.2.2 Исследование реагентов, используемых для приготовления раствора антислежиателя на основе ЖСК

С целью установления влияния длительности хранения реагента ЖСК на его микроструктуру были отобраны на БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» старый (срок хранения – 3 года) и свежий (срок хранения – менее 1 года) образцы ЖСК. Для оценки состояния поверхности образцов ЖСК проводили анализ на сканирующем электронном микроскопе. Съемку проводили с увеличениями от 40X до 1000X. Фотографии образцов ЖСК приведены на микрофотографиях (рисунки 5.4 и 5.5).

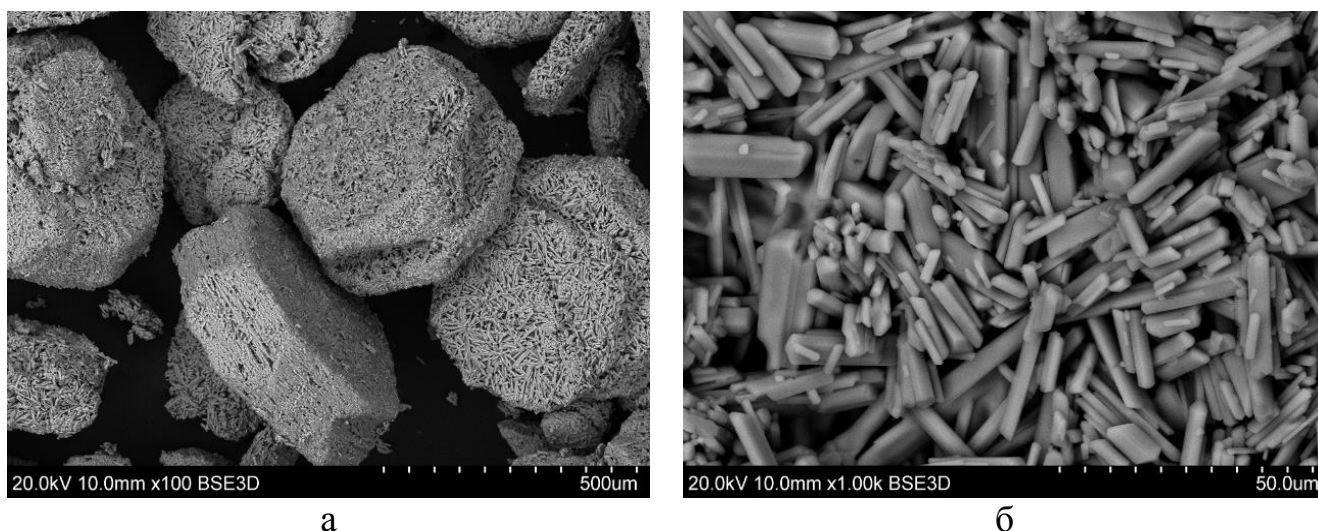


Рисунок 5.4 – Микрофотографии образца ЖСК, хранившегося в течение 3-х лет: а – увеличение 100X; б – увеличение 1000X

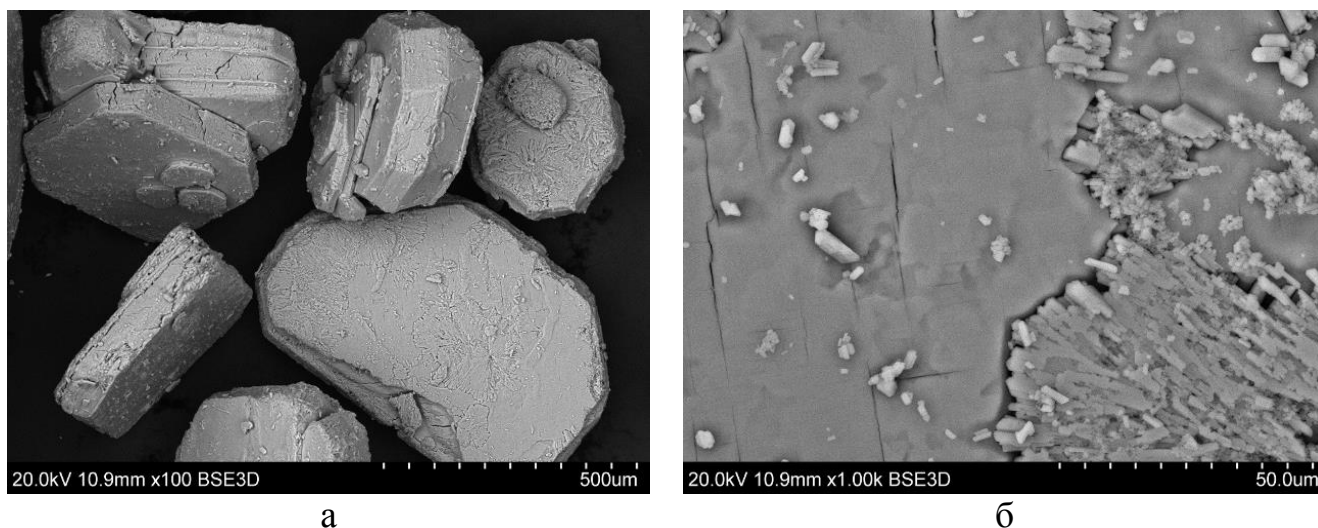


Рисунок 5.5 – Микрофотографии образца ЖСК хранившегося менее 1 года: а – увеличение 100X; б – увеличение 1000X

Из анализа микрофотографий следует, что образец ЖСК, хранившийся в течение 3-х лет, представляет собой рыхлые частицы в виде многогранных агломератов, которые состоят из мелких палочкообразных кристаллов толщиной 5-10 мкм.

Образец ЖСК, хранившийся менее года, представляет собой гладкие частицы пластинчатой формы в виде многогранных кристаллов, при большем увеличении на некоторых поверхностях кристаллов видно небольшие количества мелких палочкообразных частиц.

С целью выявления термического поведения ЖСК (хранившегося менее года) проведен синхронный термический анализ на приборе фирмы «Netch» (Германия), включающий дифференциально-термический и термогравиметрический методы анализа со скоростью нагрева образца 5 градусов в минуту в среде воздуха в интервале температур 40-200°C. Термограмма ЖСК приведена на рисунке 5.6. Зеленая кривая относится к изменению веса образца, синяя кривая отражает эндотермический эффект отщепления кристаллогидратной воды, пунктирная кривая показывает скорость изменения веса образца.

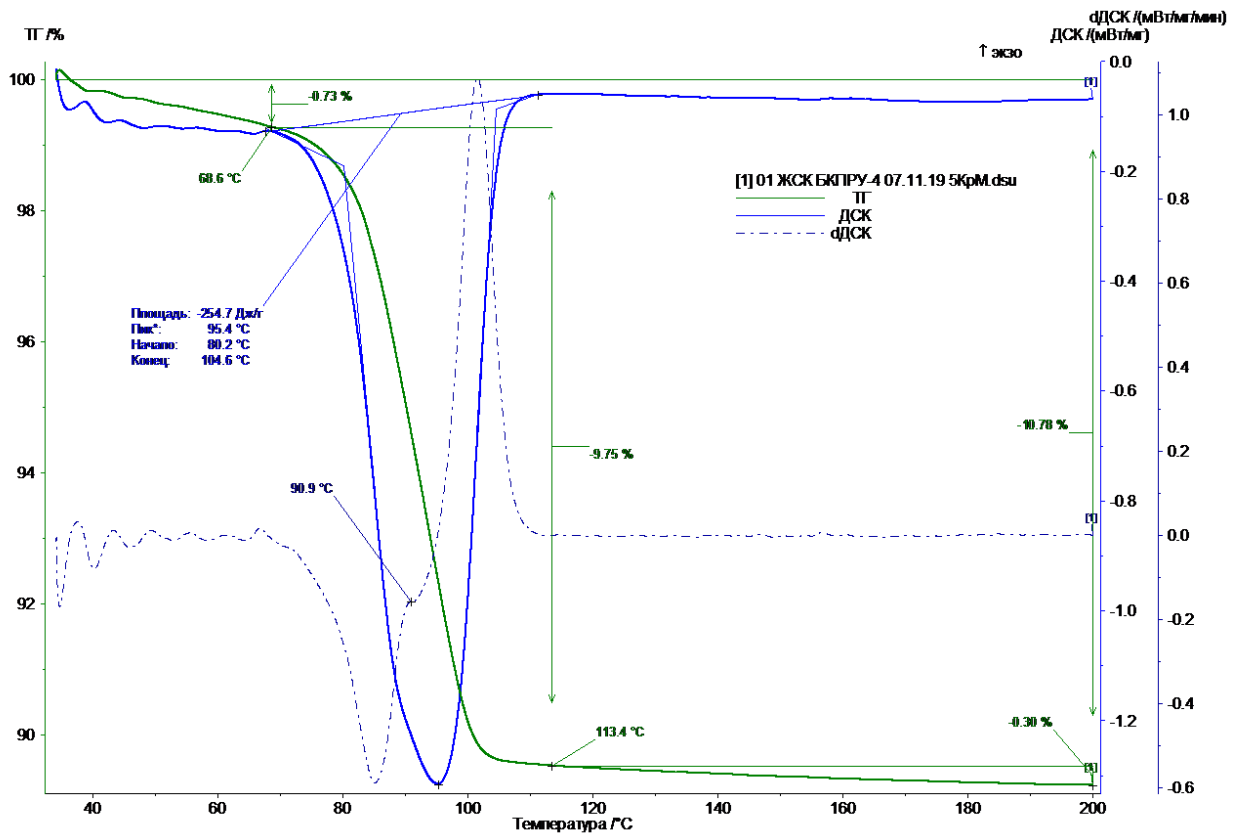
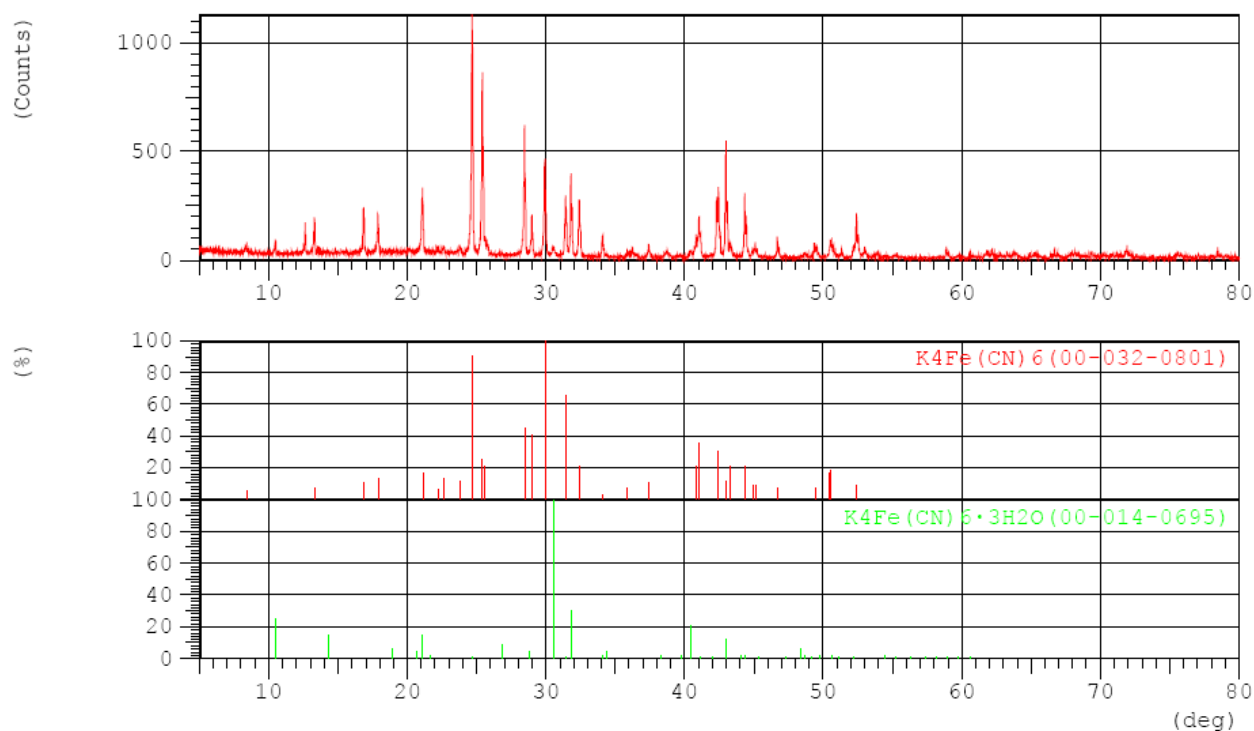


Рисунок 5.6 – Термограмма ЖСК, хранившегося менее года

Из анализа термограммы следует, что при нагревании ЖСК с 40 до 68,6°С происходит удаление физической влаги (0,73%), а в области температур 69–113,4°С происходит процесс дегидратации с удалением 9,75% кристаллогидратной воды (от массы ЖСК). Теоретическое содержание кристаллогидратной воды в трехводном ферроцианиде калия соответствует 12,78%. Отсюда следует, что при нагревании ЖСК произошла дегидратация 76,29% кристаллогидратной воды. Процесс дегидратации сопровождается эндотермическим эффектом. Причем, отщепление молекул воды происходит ступенчато. Первая часть воды (4,9%) отщепляется в области температур 69–90,9°С, а вторая – в области температур 91–110°С (с максимальной скоростью отщепления). Общая потеря массы ЖСК в указанном температурном интервале составляет 10,78%. Таким образом, проведенный термический анализ показал, что в диапазоне температур 40–200°С удаляется физическая и кристаллогидратная вода, а процессы пиролиза или термогидролиза ЖСК не происходят.

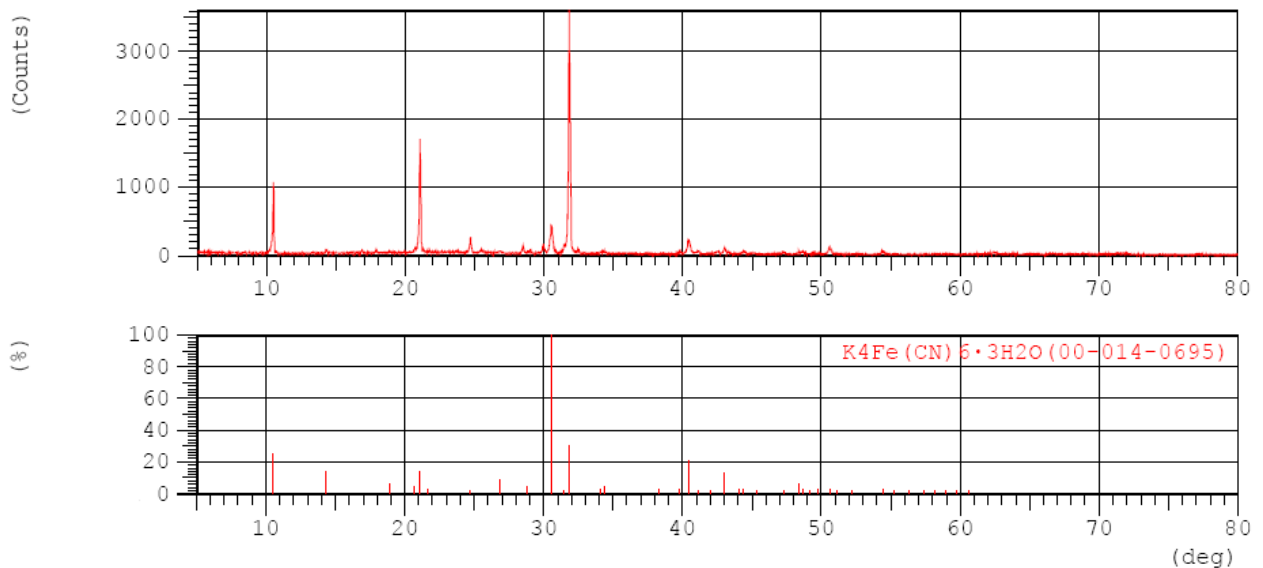
Был проведен фазовый анализ образцов ЖСК, хранившегося в течение различного времени, с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 «Shimadzu». На рисунках 5.7 и 5.8 представлены результаты расшифровки дифрактограммы образца ЖСК, хранившийся в течение 3-х лет и менее года.



- 1 █ 00-032-0801 $K_4Fe(CN)_6$
Potassium Iron Cyanide
- 2 █ 00-014-0695 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
Potassium Iron Cyanide Hydrate

Рисунок 5.7 – Результаты расшифровки дифрактограммы образца ЖСК, хранившийся в течение 3-х лет

Результаты рентгенофазового анализа образца ЖСК, хранившегося в течение 3-х лет, показали, что в образце содержатся трехводный кристаллогидрат $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и безводная соль $K_4[Fe(CN)_6]$.

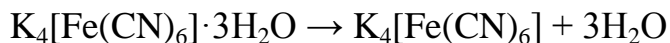


1 | 00-014-0695 K₄Fe(CN)₆·3H₂O
Potassium Iron Cyanide Hydrate

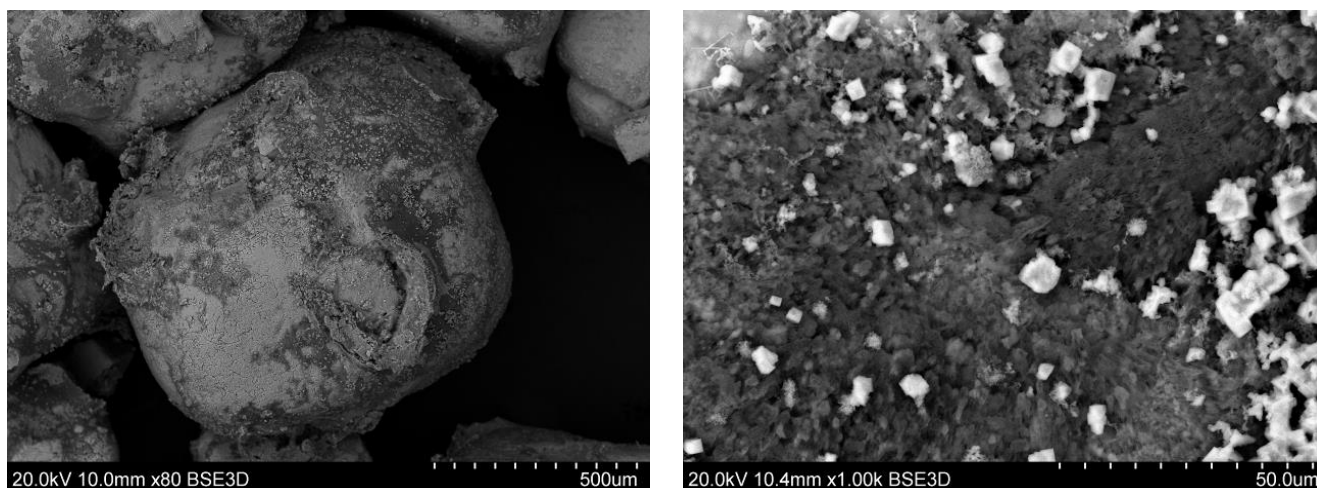
Рисунок 5.8 – Результаты расшифровки дифрактограммы образца ЖСК, хранившийся менее года

Образец ЖСК, хранившийся менее года содержит в своем составе только трехводный кристаллогидрат $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Из полученных данных следует, что после длительного хранения ЖСК подвергся дегидратации кристаллогидратной воды по схеме:



Эффективность работы антислеживателя определяется равномерностью распределения реагента по поверхности. Для оценки равномерности распределения антислеживателя на поверхности кристаллов хлорида калия был проведен анализ с использованием электронного микроскопа. В состав раствора антислеживателя для создания щелочной среды и исключения негативного влияния примесных элементов (солей жесткости, примесей в реагентах и хлориде калия) добавляется кальцинированная сода. На рисунке 5.9 представлены микрофотографии образца KCl, обработанного раствором антислеживателя, содержащего кальцинированную соду и ЖСК (концентрация ЖСК в растворе составляет 2 масс.%).



а

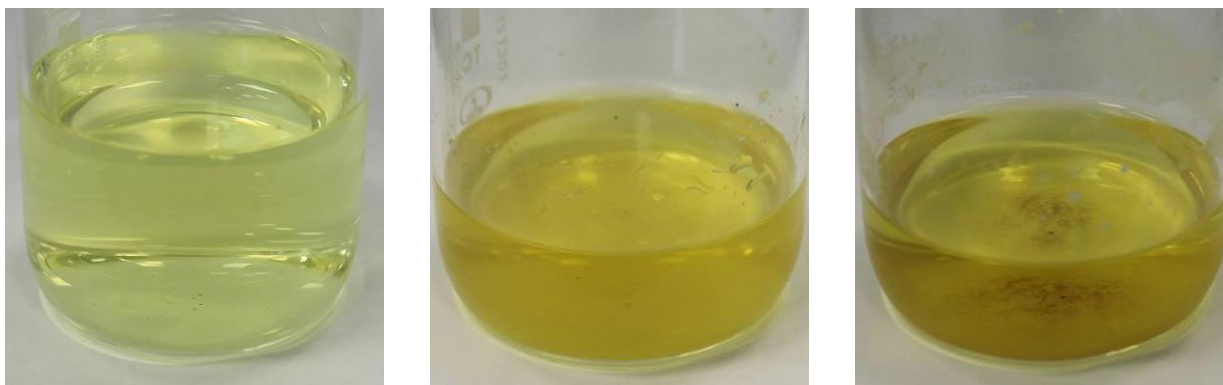
б

Рисунок 5.9 – Микрофотографии образца КСl, обработанного раствором антислеживателя, содержащего кальцинированную соду и ЖСК (концентрация ЖСК в растворе составляет 2 масс.%): а – увеличение 80X; б – увеличение 1000X

Из анализа микрофотографий образца продукта БКПРУ-4 с нанесенным на частицы КСl антислеживателем (сделанных на электронном микроскопе) следует, что смешанные микрокристаллы $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и Na_2CO_3 покрывают частицы КСl неравномерно и не сплошным слоем, а в виде островков.

5.2.3 Влияние температуры на процесс деградации ЖСК

Для качественной оценки процесса деградации раствора ЖСК был проведен эксперимент, в котором приготовлен водный раствор с концентрацией 10%, который в дальнейшем был подвергнут нагреванию до температуры $99^{\circ}C$ с выдержкой в течение 30 минут. После этого раствор подвергли охлаждению до комнатной температуры и выдерживали в течение 3 суток. На рисунке 5.10 представлен внешний вид водного раствора ферроцианида калия до и после температурной обработки.



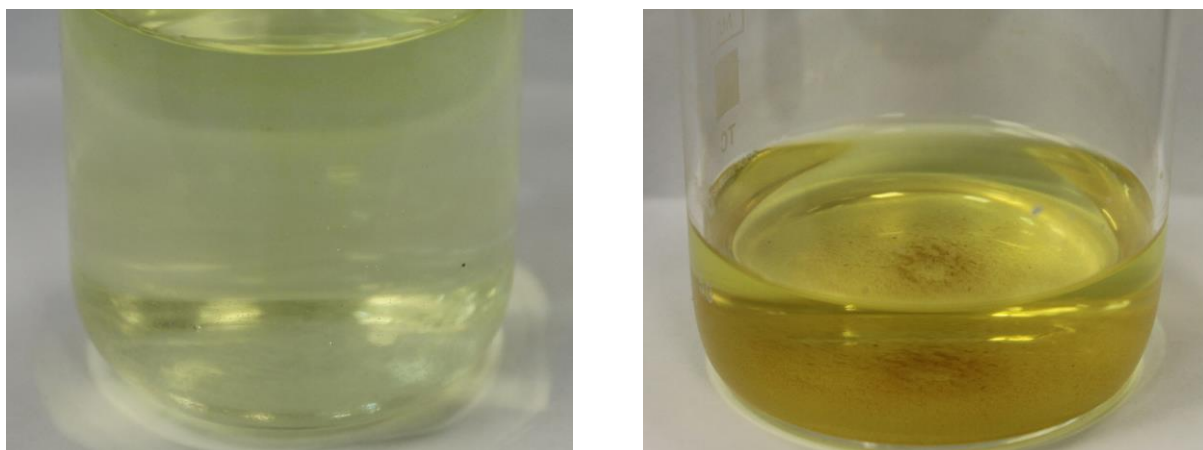
а

б

в

Рисунок 5.10 – Внешний вид водного раствора ЖСК с концентрацией 10 масс.% после температурной обработки: а – свежеприготовленный раствор; б – после температурной обработки при 99°C; в – после температурной обработки и хранения при комнатной температуре в течение трех суток

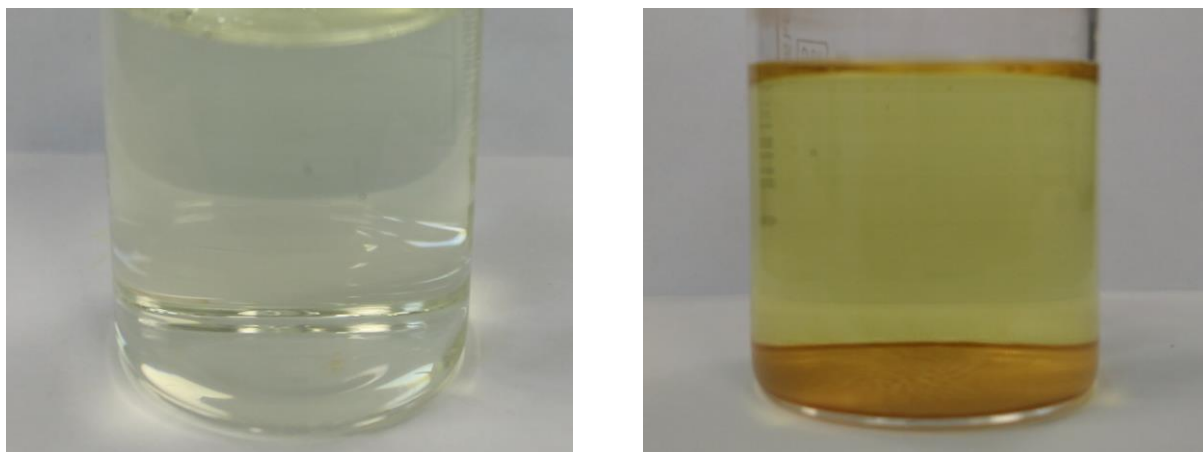
Схожие эксперименты были проведены с водными растворами ЖСК с концентрациями 5 и 2 масс.%. На рисунках 5.11 и 5.12 представлены фотографии растворов ЖСК с концентрацией 2 и 5 масс.% после термической обработки при температуре 99°C в течение 30 минут и последующем хранении в течение трех суток.



а

б

Рисунок 5.11 – Внешний вид водного раствора ЖСК с концентрацией 5 масс.% после температурной обработки: а – свежеприготовленный раствор; б – после температурной обработки при 99°C и хранении при комнатной температуре в течение трех суток



а

б

Рисунок 5.12 – Внешний вид водного раствора ЖСК с концентрацией 2 масс.% после температурной обработки: а – свежеприготовленный раствор; б – после температурной обработки при 99°C и хранении при комнатной температуре в течение трех суток

Анализ фотографий (рисунки 5.10-5.12) показывает, что независимо от концентрации ЖСК в водном растворе, после температурной обработки при 99°C и последующем хранении раствора в течение трех суток в нем образуется осадок. После добавления в растворы воды данные осадки не растворяются. Таким образом, в результате температурной обработки происходит гидролиз раствора ЖСК, сопровождаемый протеканием окислительно-восстановительных химических реакций.

С использованием сканирующего электронного микроскопа S-3400N «Hitachi», оснащенного энергодисперсионным спектрометром XFlash 4010 фирмы «Bruker» проведен элементный анализ образцов: ЖСК, хранившийся в течение 3-х лет; ЖСК, хранившийся менее года; осадок, образующийся в растворе ЖСК с концентрацией 2 масс.% после температурной обработки и хранении в течение трех суток. В таблице 5.4 представлены результаты количественного анализа содержания элементов.

Таблица 5.4 – Результаты количественного анализа (сканирование по площади) образцов кристаллических порошков ЖСК с различным сроком хранения

Наименование	K,% масс.	N,% масс.	Fe,% масс.	C,% масс.	O,% масс.	Na,% масс.
Осадок, образующийся в растворе ЖСК с концентрацией 2 масс.% после температурной обработки и хранения в течение 3-х суток	45,01	25,94	20,54	4,99	3,52	-
ЖСК, хранившийся менее года	45,16	27,14	17,88	4,71	4,27	0,83
ЖСК, хранившийся в течение 3-х лет	44,64	28,06	16,48	6,34	4,08	0,40

При сравнении составов образцов ЖСК различной длительности хранения видно, что по мере увеличения срока хранения наблюдается увеличение содержания компонентов ЖСК. Это объясняется тем, что при длительном хранении ЖСК теряет кристаллогидратную воду, что приводит к росту содержания других компонентов. Из данных количественного анализа образцов следует, что в осадке, образующимся в растворе ЖСК с концентрацией 2 масс.% после температурной обработки и хранения в течение трех суток, по сравнению со свежим ЖСК снижено содержание азота (с 27,14 до 25,94%) и повышено содержание железа (с 17,88 до 20,54%). Это указывает на то, что после нагрева раствора образца ЖСК в результате гидролиза ЖСК происходит снижение содержания CN-группы с одновременным образованием гидроксида железа.

Влияние температуры на стадии кондиционирования КСІ ферроцианидами калия или натрия необходимо учитывать, поскольку на производстве раствор антислеживателя наносят на продукт, выгружаемый из сушильных аппаратов. Для установления факта влияния температуры на процесс деструкции ЖСК проведены исследования, суть которых состояла в обработке галургического КСІ БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» раствором антислеживателя (ЖСК+сода+ПЭГ) с последующей термической обработкой КСІ при различных температурах. Результаты измерения количественного содержания ЖСК в хлориде калия после термической обработки представлены в таблицах 5.5 и 5.6.

Таблица 5.5 – Содержание ЖСК в хлориде калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после термической обработки при различных температурах и содержании ЖСК в растворе антислеживателя (расход раствора антислеживателя 0,3 мл на 100 г КСl)

№	Содержание ЖСК в исходном растворе антислеживателя, масс.%	Температура термической обработки, °С	Содержание ЖСК в продукте КСl, 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

Таблица 5.6 – Содержание ЖСК в хлориде калия БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» после термической обработки при различных температурах и количестве внесенного раствора ЖСК (концентрация ЖСК в растворе 2 масс.%)

№	Расход раствора антислеживателя мл/100 г КСl	Температура термической обработки, °С	Содержание ЖСК в продукте КСl, г/т	Потери ЖСК, %
1	0,3	25	74	-
2	0,3	60	57	22,97
3	0,3	80	59	20,27
4	0,3	130	54	27,02
5	0,6	25	122	-
6	0,6	60	110	9,84
7	0,6	80	109	10,65
8	0,6	120	105	13,93

Из анализа полученных данных следует, что с увеличением температуры термообработки продукта КСl до 120°С остаточное содержание ферроцианида калия в галургическом продукте существенно снижается. С повышением

температуры обработки и концентрации ферроцианида калия в растворе антислеживателя его потери 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% [106].

5.2.4 Влияние добавки карбамида в раствор антислеживателя на процесс деградации ЖСК

В качестве реагентов-стабилизаторов в раствор антислеживателя с ЖСК добавляют различные вещества. Наиболее часто используемыми являются: кальцинированная сода, карбамид, различные пылеподаватели [40, 54, 107]. В литературных источниках отсутствуют данные о влиянии совместного наличия в растворе кальцинированной соды и карбамида на процесс деградации ЖСК в растворе антислеживателя. По этой причине были проведены исследования, направленные на изучение эффекта деградации ЖСК за счет введения в раствор антислеживателя добавки карбамида, а так же влияния продолжительности хранения раствора антислеживателя. Добавку карбамида вводили в раствор антислеживателя с частичным замещением кальцинированной соды. В таблице 5.7 представлены результаты измерения титриметрическим методом содержания ЖСК в растворе антислеживателя различного состава при различной продолжительности хранения в закрытой колбе при комнатной температуре.

Таблица 5.7 – Содержание ЖСК в растворе антислеживателя различного состава при различной продолжительности хранения

Концентрация карбамида в растворе антислеживателя, масс.%	Содержание ЖСК (масс.%) при различной длительности хранения раствора (сутки)			
	1	3	6	10
0	1,7704	1,7580	1,7206	1,7081
0,2	1,7721	1,7596	1,7346	1,7222
0,5	1,7719	1,7519	1,7269	1,7144
2,0	1,7269	1,7192	1,7066	1,7002

Результаты исследования показывают, что с увеличением продолжительности хранения раствора антислеживателя наблюдается снижение содержания ЖСК независимо от его состава. В небольших количествах замещение соды на карбамид (концентрация карбамида в растворе 0,2-0,5 масс.%) приводит к стабилизации ЖСК в растворе, о чем свидетельствует большее содержание ЖСК даже после 10 суток хранения по сравнению с раствором без карбамида [68].

В таблице 5.8 представлены результаты измерения фотоколориметрическим методом массовой доли ЖСК на хлориде калия после нанесения раствора антислеживателя на горячую соль при различной продолжительности хранения раствора антислеживателя.

Таблица 5.8 – Содержание ЖСК на хлориде калия при нанесении раствора антислеживателя с различным содержанием карбамида и длительности хранения раствора

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

Результаты измерения содержания ЖСК на хлориде калия свидетельствуют о том, что независимо от состава раствора антислеживателя при увеличении

температуры соли наблюдается снижение его содержания. Наибольшее содержание ЖСК на хлориде наблюдается при нанесении раствора антислеживателя на соль при комнатной температуре. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что замещение соды на карбамид в небольших количествах (содержание карбамида в растворе 0,2-0,5 масс.%) приводит к стабилизации раствора антислеживателя, что в свою очередь снижает потери ЖСК на хлориде калия даже после продолжительного хранения раствора [68]. Наибольшее содержание ЖСК на хлориде калия наблюдается при использовании раствора антислеживателя с содержанием карбамида 0,2 масс.%.

Гигроскопичность является одной из причин слеживаемости хлорида калия [3]. В связи с этим исследована гигроскопичность продукта KCl. В таблице 5.9 представлены результаты измерения гигроскопичности хлорида калия после нанесения раствора антислеживателя различного состава.

Таблица 5.9 – Гигроскопичность при нанесении раствора антислеживателя ЖСК с различным содержанием карбамида и длительностью хранения раствора

Концентрация карбамида в растворе антислеживателя, масс.%	Длительность хранения раствора антислеживателя, сутки	Гигроскопичность KCl (масс.%) при нанесении раствора антислеживателя с различной температурой KCl (°C)			
		25	60	80	100
Без карбамида	0	0,83	0,83	0,84	0,85
	4	0,84	0,85	0,87	0,89
	10	0,90	0,91	0,93	0,93
0,2	0	0,82	0,81	0,84	0,83
	4	0,84	0,84	0,86	0,87
	10	0,86	0,85	0,89	0,91
0,5	0	0,84	0,83	0,85	0,87
	4	0,86	0,87	0,89	0,90
	10	0,90	0,91	0,93	0,91
2,0	0	0,89	0,91	0,93	0,91
	4	0,91	0,93	0,98	0,95
	10	0,97	1,00	1,04	1,02

Результаты измерения гигроскопичности хлорида калия показали, что продолжительность хранения раствора и температура КСl не оказывает существенного влияния на влагопоглощение КСl. Учитывая результаты исследований в качестве раствора антислеживателя рекомендуется использовать раствор с содержанием 0,2-0,5 масс.% карбамида.

5.2.5 Исследование изменения цветности хлорида калия при использовании раствора антислеживателя на основе ЖСК

При использовании антислеживателя ЖСК может происходить изменение цветности продукта КСl. В качестве примера на рисунке 5.13 представлены фотографии КСl до обработки антислеживателем ЖСК и возвращенного предприятию ПАО «Уралкалий» иностранным потребителем.



а

б

Рисунок 5.13 – Внешний вид хлорида калия: а – необработанный антислеживателем КСl, производимый в РВКУ БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий»; б – продукт КСl, изменивший цвет и возвращенный предприятию потребителем

Хлорид калия, возвращенный потребителем, имеет светло-синий оттенок. Поскольку цветность продукта галургического КСl влияет на запросы потребителей, объем рынка потребления и цену, то для выяснения причины изменения цветности проведено системное изучение составов готового продукта КСl, обработанного и необработанного антислеживателем, реагентов, обратного

щелока, воды для приготовления реагентов на содержание микропримесей компонентов, которые могут вступать в химические реакции с ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Измерение элементного состава образцов KCl проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8100P «Shimadzu» в среде гелия. При проведении анализов использовался метод фундаментальных параметров. Данный метод анализа и условия его проведения позволяют определять содержание элементов, начиная с натрия. Результаты анализа элементного состава продукта KCl, обратного раствора, реагентов приведены в таблицах 5.10-5.16.

Таблица 5.10 – Содержание примесных элементов (за исключением K и Cl) в анализируемом неизмельченном образце KCl, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем (на поверхности частиц)

Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
Na	4,797	0,296
S	3,535	0,015
Br	0,107	0,001
Si	0,028	0,006
Fe	0,017	0,002

Таблица 5.11 – Содержание примесных элементов (за исключением K и Cl) в анализируемом измельченном образце KCl, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем (в объеме продукта)

Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
Na	0,715	0,201
Br	0,092	0,001
S	0,083	0,003

Из данных анализа химического состава неизмельченного KCl, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем, следует, что на поверхности частиц образца находятся (% масс) примеси натрия (4,797), брома (0,107), кремния (0,028), железа (0,017), аномально высокое содержание серы (3,535). Из данных анализа химического состава измельченного KCl,

изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем, следует, что в объеме частиц образца находятся в значительно меньшем количестве (% масс) примеси натрия (0,715) и серы (0,083).

Таблица 5.12 – Содержание примесных элементов (за исключением К и Сl) в измельченном образце необработанного реагентами продукта БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» (на поверхности частиц)

Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
Na	1,674	0,219
Br	0,099	0,001
S	0,020	0,002

Из анализа представленных данных видно, что в измельченном продукте КСl, необработанном антислеживателем, содержание серы составляет малое значение 0,020%, что в 4 раза меньше, чем в объеме продукта, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем. Из этого следует, что получаемый в вакуум-кристаллизационной установке и высушиваемый в печах производства БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» кристаллический хлористый калий, не обработанный реагентами-антислеживателями, не загрязняется соединениями серы.

Таблица 5.13 – Содержание элементов в оборотном маточном растворе БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий»

Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
Cl	22,480	0,044
Na	9,782	0,197
K	8,551	0,038
Ca	0,319	0,004
Br	0,236	0,001
Mg	0,191	0,032
S	0,119	0,007
Si	0,056	0,006
Fe	0,008	0,001
Sr	0,003	0,001

Из данных анализа химического состава маточного раствора следует, что в маточном растворе наблюдается достаточно высокое содержание примесей ионов (% масс): кальция (0,319), брома (0,236), магния (0,191) и серы (0,119) и низкое содержание примесей кремния (0,056), железа (0,008), стронция (0,003).

Таблица 5.14 – Содержание элементов в промышленной воде БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий»

Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
Mg	0,005	0,011
S	0,004	0,001
Ca	0,004	0,001

Из данных анализа промышленной воды следует, что содержание примесей ионов магния, кальция и серы составляют малые значения, не играющие существенной роли на загрязнение продукта KCl.

Таблица 5.15 – Содержание примесных элементов в кальцинированной соде, используемой для приготовления раствора антислеживателя

Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
Al	0,141	0,022
Ca	0,058	0,006
S	0,027	0,005
Fe	0,011	0,003

Таблица 5.16 – Содержание примесных элементов в полиэтиленгликоле, используемом для приготовления раствора антислеживателя

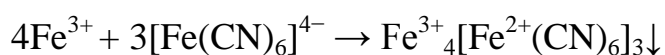
Элемент	Содержание, масс.%	3-sigma
K	0,059	0,001
S	0,009	0,001

Из данных анализа химического состава кальцинированной соды следует, что в реагенте наблюдается содержание примесей (% масс) ионов: алюминия (0,141), кальция (0,058), и низкое содержание примесей серы (0,027) и железа

(0,011). По данным анализа в полиэтиленгликоле находится также небольшое количество серы.

По данным элементного анализа установлено, что наибольшее содержание примесных компонентов содержится в оборотном маточном растворе БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий». Таким образом, примесные компоненты, входящие в состав маточного раствора, при вакуум-кристаллизации за счет адсорбции концентрируются на поверхности частиц КСl, загрязняя продукт. Данные примеси при плохой промывке осадка КСl закрепляются на поверхности хлорида калия на стадии сушки. Низкое содержание серы в хлористом калии, необработанном антислеживателем, и в реагентах, входящих в состав антислеживателя, свидетельствует о том, что аномально высокое содержание серы в КСl, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем, является результатом загрязнения этого продукта соединением серы не в технологическом процессе, а на стадиях транспортировки, перевалки продукта или при хранении продукта на складе у потребителя.

Из литературных источников [58, 108] известно, что синий окрас является характерным для «берлинской лазури» ($\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$), являющегося нерастворимым соединением, которая образуется в результате протекания химической реакции:



Образование «берлинской лазури» на поверхности хлорида калия, обработанного раствором антислеживателя, может привести к изменению цвета продукта в результате взаимодействия ЖСК с примесями железа. Примеси железа по результатам анализа реагентов идентифицированы в оборотном маточном растворе и кальцинированной соде.

Были проведены эксперименты, заключающиеся в оценке цвета раствора антислеживателя после добавлении в него раствора хлорида железа (III). Для этого согласно регламентному режиму был приготовлен раствора антислеживателя, а так же водный раствора хлорида железа (III) с концентрацией 5 масс.%. В раствор антислеживателя, взятом в количестве 50 мл,

последовательно в небольших количествах добавляли раствор хлорида железа (III) с корректировкой величины pH серной кислотой и фиксировали изменение цвета раствора антислеживателя. На рисунке 5.14 представлены фотографии раствора антислеживателя после добавления порций раствора хлорида железа (III) и серной кислоты (для создания кислой среды).

Условия эксперимента

Вид сверху

Вид сбоку

Исходный раствор
антислеживателя
(объем 50 мл)



После добавления 8 мл
раствора FeCl_3 и
перемешивания



После добавления 5 мл
 H_2SO_4 концентрацией 20% и
перемешивания



Через 20 минут отстаивания



Рисунок 5.14 – Внешний вид раствора антислеживателя после добавления раствора хлорида железа (III) и серной кислоты

Анализ фотографий показывает, что после добавления раствора хлорида железа (III) и перемешивания раствор приобретает цветность, характерную для раствора хлорида железа (III). Таким образом, можно заключить, что в растворе антислеживателя при введении иона железа наблюдается преимущественно бурое окрашивание, что можно объяснить щелочной средой раствора антислеживателя

(рН около 11), создаваемой за счет присутствующей в антислеживателе кальцинированной соды. Согласно литературным данным [58, 109] реакция образования синей «берлинской лазури» протекает в кислой среде. По этой причине в раствор антислеживателя с хлоридом железа (III) для создания более кислой среды была добавлена серная кислота с концентрацией 20%. После добавления серной кислоты раствор приобрел темную синюю окраску.

Проведенные эксперименты показали, что в кислой среде примесные ионы трехвалентного железа окрасят обработанный антислеживателем продукт КС1 в синий цвет, а в щелочной среде – в бурый.

Согласно элементному анализу образца хлорида калия, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем, в нем идентифицировано повышенное содержание серы, которое может быть вызвано, например, наличием в нем водорастворимого сульфата натрия и/или серной кислоты.

Для оценки влияния серной кислоты на изменение цветности хлорида калия, обработанного раствором антислеживателя, был проведен следующий эксперимент: из обработанного антислеживателем хлорида калия БКПРУ-4 были взяты две навески массой по 20 г каждая. Одна навеска была увлажнена водой в количестве 2 мл; во вторую навеску была добавлена серная кислота с концентрацией 20 мас.% в количестве 2 мл. Каждая из навесок была перемешана, после чего оставлена на 2 суток на воздухе для высыхания (рисунок 5.15).

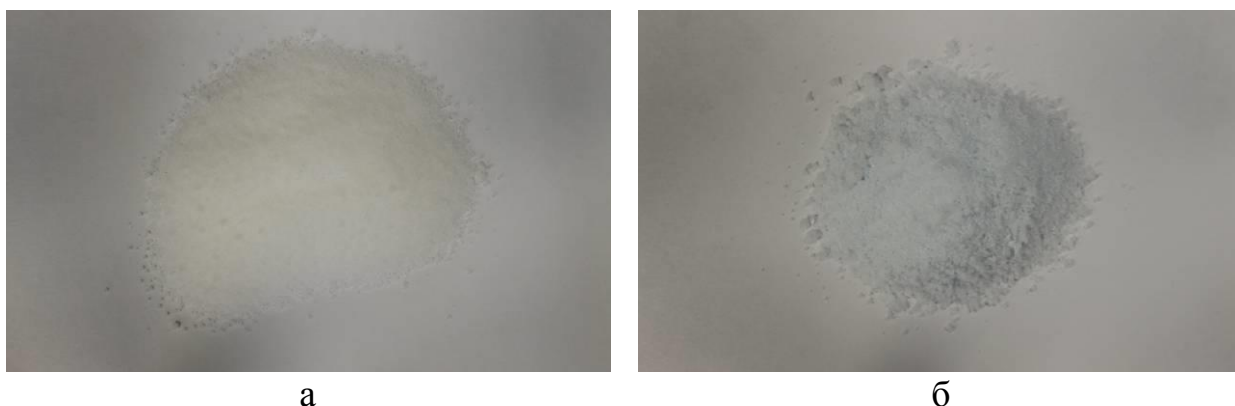


Рисунок 5.15 – Внешний вид обработанного антислеживателем хлорида калия: а – после добавления воды и выдержки на воздухе; б – после добавления 20% серной кислоты и выдержки на воздухе

Из фотографий хлорида калия видно, что увлажнение водой не приводит к изменению окраски обработанного антислеживателя хлорида калия (образец имеет белую окраску). Добавление же неконцентрированной серной кислоты приводит к изменению окраски хлорида калия, которая приобретает светло-синий оттенок, схожий с окраской хлористого хлорида калия, изменившего цвет и возвращенного предприятию потребителем. Воздействие серной кислоты на хлорид калия создает кислую среду на поверхности кристаллов, в результате чего возможно протекание реакции образования «берлинской лазури» с изменением окраски соли.

Таким образом, в лабораторных условиях установлено, что одной из возможных причин изменения окраски хлористого калия, обработанного антислеживателем ЖСК, с белой на светло-синюю может быть внешнее воздействие на продукт КСl кислой среды, например, серной кислоты.

По результатам определения элементного состава установлено, что основными примесными элементами являются (за исключением натрия): Ca, Br, Mg, S, Si, Fe. Данные элементы могут присутствовать в виде нерастворимых соединений (мелкодисперсных взвешенных частиц) и водорастворимых соединений. При недостаточной фильтрации твердой фазы перед стадией сушки примесные элементы из маточного раствора будут попадать в готовый продукт (хлорид калия). С увеличением остаточной влажности после стадии фильтрации содержание примесных элементов в готовом продукте будет возрастать.

Для удаления водорастворимых примесей на стадии фильтрации осуществляется промывка хлорида калия водой. Промывка позволяет удалить водорастворимые примесные соединения, но не позволяют удалить нерастворимые соединения. Количество воды, подаваемой на промывку, оказывает влияние на остаточное содержание примесей в готовом продукте, и увеличение количества воды на промывке приводит к снижению содержания водорастворимых примесей в продукте [110]. Скорость растворения различных соединений отличаются друг от друга [111, 112], поэтому при фиксированной продолжительности контакта с водой соединения будут переходить в жидкую

фазу в различном количестве. Большое количество воды, подаваемой на промывку, приводит к растворению KCl и снижению производительности по готовому продукту.

Таким образом, стадии фильтрации и промывки осадка оказывают большое влияние на количество микропримесей, попадающих в готовый продукт из оборотного маточного раствора. Поскольку оборотный маточный раствор имеет непостоянный состав, скорости растворения в воде различных веществ отличаются друг от друга, определить расчетным методом количество попадающих в продукт микропримесей представляется сложной задачей.

Для установления влияния микропримесей на физико-химические свойства хлорида калия были проведены лабораторные исследования, в которых в хлорид калия вносили дополнительное количество примесных элементов, в качестве которых исследовали хлориды Ca, Mg и Fe. В качестве реагентов использовали химически чистые реактивы: безводный CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дистиллированную воду. Растворы хлоридов Ca, Mg и Fe различной концентрации вносили в одинаковых количествах; в результате внесения содержание элементов Ca, Mg и Fe увеличивалось на 0,015, 0,030 и 0,045 масс.%. Далее проводили обработку продукта раствором антислеживателя на основе ЖСК, после чего проводили оценку влияния микропримесных элементов в хлориде калия на цветность, гигроскопичность и слеживаемость KCl.

При внесении в хлорид калия дополнительного количества примесных хлоридов кальция и магния после его обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК не наблюдается изменения окраски продукта. В исследуемом диапазоне концентраций микропримесей хлорид калия после обработки остается белым. На рисунке 5.16 представлены фотографии хлорида калия после внесения дополнительного количества микропримесей кальция и магния в количестве 0,045 мас.% и последующей обработки раствором антислеживателя.



Рисунок 5.16 – Внешний вид хлорида калия после внесения примеси в количестве 0,045 мас.% и последующей обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК: а – примесь кальция; б – примесь магния

При внесении примеси железа в виде водного раствора хлорида железа наблюдается изменение цвета хлорида калия, который становится желтым, независимо от количества внесенной примеси. На рисунке 5.17 представлена фотография хлорида калия после внесения дополнительного количества микропримеси железа в количестве 0,015 мас.% и последующей обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК.

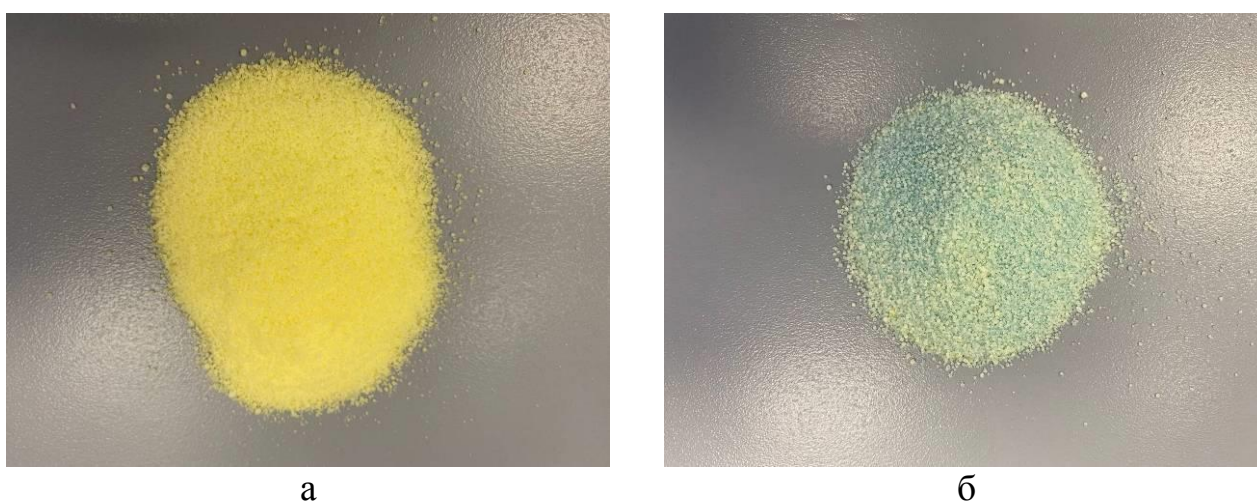
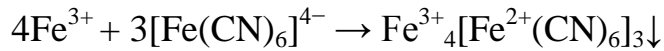


Рисунок 5.17 – Внешний вид хлорида калия после внесения примеси железа в количестве 0,015 мас.% и последующей обработки раствором антислеживателя: а – после внесения примеси железа в виде раствора хлорида железа; б – после обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК

После обработки хлорида калия раствором антислеживателя на основе ЖСК наблюдается изменение окраски. Хлорид калия приобретает сине-зеленый цвет [68]. Изменение окраски хлорида калия после внесения примеси железа и обработки раствором антислеживателя свидетельствует о протекании химической реакции:



В результате протекания которой образуется нерастворимый синий осадок, называемый «берлинской лазурью» [58].

На основании анализа цветности, можно сделать вывод, что микропримеси хлоридов кальция и магния, присутствующие в хлориде калия в виде водорастворимых соединений не приводят к изменению окраски продукта. Микропримеси железа, присутствующие в хлориде калия в виде водорастворимых соединений в результате протекания химической реакции с образованием «берлинской лазури» придают продукту синеватую окраску.

Как отмечают авторы [113] наличие в составе хлоридов кальция и магния способствуют увеличению гигроскопичности хлористого калия. В связи с этим для хлорида калия после внесения примесных элементов и последующей обработки раствором антислеживателя было проведено измерение гигроскопичности продукта.

В таблице 5.17 представлены результаты измерения гигроскопичности хлорида калия с различным содержанием микропримесей хлоридов кальция, магния и железа после обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания микропримесей хлоридов кальция, магния или железа повышает гигроскопичность хлорида калия. Наиболее сильно увеличение гигроскопичности KCl наблюдается в присутствии примеси хлорида магния. По степени воздействия на повышение гигроскопичности продукта KCl в порядке возрастания примеси можно расположить в ряд: Fe, Ca, Mg.

Таблица 5.17 – Результаты измерения влагопоглощения (гигроскопичности) хлорида калия с различным содержанием микропримесей хлоридов кальция, магния и железа после обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК

Микропримесь	Количество внесенной примеси, в пересчете на элементы и на соединение, масс. %	Гигроскопичность, масс. %
Контрольный продукт (без внесения примесей)	-	0,67
Магний (в пересчете на $MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	0,015 (0,125)	0,95
	0,030 (0,250)	0,99
	0,045 (0,375)	1,04
Кальций (в пересчете на $CaCl_2 \cdot 6H_2O$)	0,015 (0,082)	0,79
	0,030 (0,164)	0,88
	0,045 (0,246)	0,96
Железо (в пересчете на $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	0,015 (0,073)	0,69
	0,030 (0,146)	0,71
	0,045 (0,219)	0,75

В таблице 5.18 представлены результаты измерения степени уплотнения и слеживаемости хлорида калия с различным содержанием микропримесей хлоридов кальция, магния и железа после обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК.

Таблица 5.18 – Результаты измерения степени уплотнения и слеживаемости хлорида калия с различным содержанием микропримесей хлоридов кальция, магния и железа до и после обработки раствором антислеживателя на основе ЖСК

№ п.п.	Образец КСl	После обработки антислеживателем		После моделирования хранения на складе в течение 3-х дней и транспортировки в Ж/Д вагонах			
		Степень уплотнения, %	Слеживаемость, кг	Степень уплотнения, %	Слеживаемость, кг	Степень уплотнения после моделирования транспортировки Ж/Д транспортом, %	Доля слежавшегося КСl после моделирования транспортировки Ж/Д транспортом, %
1	Контрольный КСl, без примеси хлоридов	8,77	0	8,87	0	23,93	0
2	0,015% Mg (0,125%)*	9,06	0	9,45	0	27,97	0
3	0,030% Mg (0,250%)*	9,42	0	9,51	0	28,21	0
4	0,045% Mg(0,375%)*	9,44	0	9,54	0	30,83	0
5	0,015% Ca (0,082%)*	10,13	0	10,64	1.0	28,10	0
6	0,030% Ca (0,164%)*	10,52	0	10,72	1.0	29,31	0
7	0,045% Ca (0,246%)*	11,50	0	12,01	1.1	30,33	0
8	0,015% Fe (0,073%)*	9,91	0	10,14	0	26,50	0
9	0,030% Fe (0,146%)*	10,01	0	10,21	0	28,21	0
10	0,045% Fe (0,219%)*	10,20	0	10,27	0	28,21	0

Примечание * – в скобках указано содержание в пересчете на шестиводный кристаллогидрат хлорида соли.

Из анализа представленных данных следует:

- Продукт KCl, обработанный антислеживателем и не содержащий микропримесей хлоридов магния, кальция или железа имеет минимальную степень уплотнения 8,77% и не слеживается после моделирования процесса хранения на складе под механической нагрузкой и после моделирования процесса транспортировки в Ж/Д вагонах при воздействии механической нагрузки.

- Продукт, обработанный антислеживателем и содержащий примеси магния, кальция и железа приобретает более высокую степень уплотнения по сравнению с контрольным образцом KCl, не содержащим примеси. Причем, повышение содержания микропримесей приводит к повышению степени уплотнения KCl. Наибольшее уплотнение наблюдается в присутствии шестиводного хлорида магния как после хранения на складе, так и после моделирования транспортировки в Ж/Д вагонах.

- Повышение слеживаемости продукта после хранения на складе под действием статической нагрузки в течение 3-х суток наблюдается только в присутствии примеси хлорида кальция, создающего наибольшую степень уплотнения.

- После моделирования процесса транспортировки в Ж/Д вагонах при воздействии механической нагрузки и вибрации, создаваемой на вибростенде степень уплотнения как контрольного, так и образцов KCl, содержащих микропримеси хлоридов магния, кальция и железа возрастает почти в 3 раза, что создает предпосылки к слеживанию продукта при дальнейшей операции хранения продукта на складе у потребителя.

Доля слежавшегося продукта после моделирования процесса транспортировки в Ж/Д вагонах при воздействии механической нагрузки и вибрации, для всех исследованных образцов составила 0%, что можно объяснить тем, что обработанный антислеживателем продукт и загрязненный микропримесями, после испытаний на слеживаемость в испытуемой капсуле без доступа паров воды из окружающей среды достаточно легко рассыпается. Из этого следует, что герметизация средств транспорта от воздействия паров воды

будет способствовать сохранению рассыпчатости обработанного антислеживателем продукта, даже содержащего микропримеси хлоридов магния, кальция и железа.

5.3 Выводы и рекомендации

1. Установлено, что причиной повышения содержания пылевидных фракций КС1 при хранении аминированного продукта на складе является расклинивающий эффект, возникающий при адсорбции антислеживателя амина, наносимого на продукт в виде плава. При этом разрушению подвергаются в основном агрегаты кристаллов КС1 фракции с размером более 0,315 мм.

2. По данным теоретического анализа, термодинамических расчетов и проведенных лабораторных исследований установлено, что при нанесении раствора антислеживателя на основе ЖСК (совместно с кальцинированной содой и пылеподавателем) на горячий продукт КС1 протекает термогидролиз ЖСК, сопровождаемый образованием осадка гидроксида железа. Данный процесс снижает эффективность использования ЖСК в качестве антислеживателя.

3. Установлено, что с увеличением температуры обработки продукта с 60 до 120°C остаточное содержание ЖСК в продукте снижается, что отрицательно влияет на слеживаемость КС1. С повышением температуры термообработки и концентрации ЖСК в растворе антислеживателя потери ЖСК 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%.

При этом повышенная температура горячего продукта КС1 способствует ускорению высыхания раствора и процессу кристаллизации смешанных кристаллов, что ухудшает распределение антислеживателя на поверхности частиц КС1.

4. Показано, что независимо от состава раствора антислеживателя на основе ЖСК продолжительность хранения раствора приводит к снижению ЖСК в нем.

Снижение содержания ЖСК в растворе при хранении подтверждает, что окислительно-восстановительные реакции с ЖСК в растворе протекают даже без внешнего воздействия на систему.

5. Выявлено, что ферроцианиды калия или натрия (ЖСК или ЖСNa) взаимодействуют в растворах с примесями кальция, магния, железа и других металлов, присутствующими в готовом продукте КСl, с образованием малорастворимых веществ, что приводит к потерям ЖСК, осложняет равномерное распределение ЖСК на стадии нанесения антислеживателя на готовый продукт, снижает эффективность ЖСК. Установлено, что одним из основных источников попадания микропримесей в готовый продукт (98% КСl БКПРУ-4) является оборотный маточный раствор, который не полностью отмывается на стадии промывки отфильтрованного кристаллизата КСl. При увеличении содержания примесных хлоридов кальция, магния и железа наблюдается увеличение гигроскопичности, сопровождаемое влагопоглощением продукта. Наиболее сильно увеличение гигроскопичности наблюдается при увеличении содержания хлорида магния в продукте КСl.

6. Установлено, что причиной изменения окраски хлористого калия с белой на светло-синий, обработанного антислеживателем с ЖСК, является внешнее воздействие на продукт КСl кислой среды, а так же повышенное содержание иона Fe^{3+} в КСl и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя. Изменение окраски вызвано образованием $Fe^{3+}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3$ («берлинской лазури») на поверхности хлорида калия, которая так же приводит к снижению эффективности работы антислеживателя на основе ЖСК.

7. Показано, что введение добавки карбамида в раствор антислеживателя с частичным замещением кальцинированной соды позволяет снизить эффект деградации ЖСК. Концентрация карбамида в растворе антислеживателя не должна превышать 0,5 масс. %.

8. Установленные закономерности справедливы не только для железосинеродистого калия (ЖСК), но и для железосинеродистого натрия (ЖСNa), поскольку деградация антислеживателя обусловлена протеканием

окислительно-восстановительных реакций с участием гексацианоферрат(II) иона в растворе.

Рекомендации:

1. Для снижения расклинивающего эффекта, вызывающего увеличение пылевидных фракций аминированного КСІ при хранении на складе готовой продукции, предложено использовать в качестве антислеживателя для галургического КСІ раствор солянокислого стеариламина с концентрацией 0,8 масс.% или водный раствор ЖСК с концентрацией 2 масс.%. Наименьший эффект разрушения КСІ при хранении наблюдается при использовании в качестве антислеживателя водного раствора ЖСК.

2. Для снижения эффекта деградации ЖСК при нанесении раствора антислеживателя (ЖСК + кальцинированная сода + пылеподаватель) на хлорид калия рекомендуется поддерживать температуру КСІ, поступающего после сушки, не более 60°C. Строго вести контроль температуры охлаждаемого после сушки горячего продукта КСІ. Данное мероприятие снизит степень и скорость деградации ЖСК, повысит остаточное содержание ЖСК на продукте, снизит слеживаемость продукта КСІ.

3. Поскольку процесс деградации ЖСК в растворе ускоряется в присутствии кислорода и кислых средах, рекомендуется для приготовления раствора антислеживателя использовать воду с минимальным содержанием растворенного кислорода. При этом растворение ЖСК проводить только в щелочной среде. Для создания щелочной среды на стадии приготовления раствора антислеживателя первоначально добавлять кальцинированную соду, а после нее ЖСК. Так же рекомендуется осуществлять контроль величины рН раствора антислеживателя на стадии приготовления и последующего использования, и не допускать значения величины рН меньше 7 (образования кислой среды в растворе антислеживателя).

4. Для приготовления раствора антислеживателя (ЖСК + кальцинированная сода + пылеподаватель) рекомендуется использовать только свежие реагенты. Срок хранения реагентов, используемых для приготовления раствора антислеживателя (особенно ЖСК) не должен превышать одного года. Так же

рекомендуется не допускать хранения раствора антислеживателя более 4-х суток с момента его приготовления.

5. Для стабилизации раствора антислеживателя (ЖСК + кальцинированная сода + пылеподаватель) предложено вводить в раствор добавку карбамида с частичным замещением кальцинированной соды. Концентрация карбамида в растворе антислеживателя должна составлять 0,2-0,5 масс.%.

6. Поскольку примеси в хлориде калия оказывают существенное влияние на гигроскопичность, соответственно, и на слеживаемость продукта, то для улучшения товарных характеристик рекомендуется обеспечивать их удаление с поверхности продукта. Снижение содержания примесей в хлориде калия (хлорида натрия, кальция и магния) можно достичь за счет улучшения процесса отмывки влажного продукта на центрифугах и ленточных вакуум-фильтрах, при которой удаляются хорошо растворимые соединения. Для этого должно осуществляться распределение подаваемой воды по площади осадка KCl, что определяется конструкцией распыляемых форсунок.

7. Для исключения окраски продукта примесными компонентами предлагается строго поддерживать щелочную среду раствора реагента-антислеживателя. Поскольку микропримеси железа в результате протекания химической реакции с образованием «берлинской лазури» изменяют цветность и придают продукту синеватую окраску, необходимо принимать меры по предотвращению попадания ионов железа в раствор антислеживателя, в маточный раствор и в готовый продукт БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены возможности регулирования гранулометрического состава KCl, получаемого при политермической кристаллизации за счет ультразвукового воздействия на суспензию KCl. Установлено, что при ультразвуковой обработке суспензии KCl 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 KCl 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 KCl на крупные частицы, размер которых при дальнейшей обработке снижается. Выявлено, что эффективность диспергации частиц KCl 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 KCl 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 KCl с получением укрупненного продукта с пониженным содержанием пылевидных фракций. Выявлены особенности протекания процесса перекристаллизации KCl в системе KCl-NaCl-H₂O при температурно-циклового обработки суспензии KCl 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 КСІ 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 КСІ с низким содержанием пылевидных фракций. В результате обработки суспензии кристаллизата КСІ 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 КСІ 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 КСІ 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 КСІ. 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 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 4568-95. Калий хлористый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 16 с.
2. Печковский, В.В. Технология калийных удобрений / В.В. Печковский, Х.М. Александрович, Г.Ф. Пинаев; под общ. ред. Печковского В.В. – Минск: Вышэйш. школа, 1968. – 256 с.
3. Мельников, Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений : учебник для техникумов. / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова, Ж.С. Блинова. – М.: Химия, 1983. – 432 с.
4. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений : учебник для вузов / М.Е. Позин. – 6-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
5. Ахметов, Т. Г. Химическая технология неорганических веществ : учебное пособие: в 2 кн. / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с. – 1 кн.
6. Сенник, Б.Н. Применение кристаллов в перспективных разработках гиперспектральных оптических систем / Б.Н. Сенник // Прикладная физика. – 2007. – № 3. С. 134-141.
7. Губин, А.Ф. Перспективная технология гальванического цинкования / А.Ф. Губин, Е.Н. Козлова, В.Ю. Гусев // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2006. – №1. – С. 71-73.
8. Матусевич, Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
9. Ларичев, Т.А. Массовая кристаллизация в неорганических системах : учебное пособие / Т.А. Ларичев, Л.В. Сотникова, Б.А. Сечкарев, Ю.А. Бреслав, А.Н. Утехин. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006. – 176 с.
10. Лебедеико, Ю.П. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Ю.П. Лебедеико – Л.: Химия, 1973. – 48 с.

11. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – 8-е изд., перераб. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
12. Elimelech, M. Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia. – Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2013. – 458 p.
13. Волков, В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник / В.А. Волков. – 2-е изд., испр. – СПб: Лань, 2015. – 660 с.
14. Линников, О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов / О.Д. Линников // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, вып. 4. – С. 343-364.
15. Pat. 4412838 (USA) Process for recovering potassium chloride. D. Ertl, D. Ueberle. 01.11.1983.
16. Pat. 4568353 (USA) Process of producing coarse, pure potassium chloride crystals. H. Hartmann, M. Beckmann, W. Bauer. 04.02.1986.
17. Пат. 2143999 (Россия) Способ получения хлорида калия. Ю.С. Сафрыгин, Г.Г. Федоров, Ю.В. Букша, В.И. Тимофеев, А.В. Паскина, А.М. Поликша, В.И. Городецкий, А.А. Чистяков, В.П. Шанин, В.М. Гуров. Бюл. № 1, 10.01.2000.
18. Пат. 2196734 (Россия) Способ получения хлорида калия. Ю.С. Сафрыгин, Г.Г. Федоров, Ю.В. Букша, В.И. Тимофеев, А.В. Паскина, В.И. Городецкий, Е.В. Коноплев, В.П. Шанин, В.М. Гуров, Г.С. Скарюкин. Бюл. № 2, 20.01.2003.
19. Пат. 2465204 (Россия) Способ извлечения хлорида калия. Ю.С. Сафрыгин, Г.В. Осипова, Ю.В. Букша, В.И. Тимофеев, А.В. Паскина. Бюл. № 30, 27.10.2012.
20. Сафрыгин, Ю.С. Технология производства галургического хлористого калия в России и Беларуси / Ю.С. Сафрыгин, А.В. Паскина, Ю.В. Букша // Горный журнал. – 2007. – № 8. – С. 25-30.
21. Ягодин, Б.А. Агрохимия : учебник / Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков, В.И. Кобзаренко; под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Колос, 2002. – 584 с.

22. Позин, М.Е. Физико-химические основы неорганической технологии : учебное пособие для вузов / М.Е. Позин, Р. Ю. Зинюк. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
23. Сиденко, П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
24. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
25. Хмелев, В.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203с.
26. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Новицкий Б.Г. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
27. Агранат, Б.А. Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.
28. Классен, П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П.В. Классен, И.Г. Гришаев. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
29. Пат. 2213078 (Россия) Способ получения агломерированного хлористого калия. Ю.В. Букша, Л.М. Перминов, П.А. Дерябин, С.Б. Фролов, Ю.И. Гержберг. Бюл. № 27, 27.09.2003.
30. Пат. 2057102 (Россия) Способ получения непылящего мелкозернистого хлористого калия. А.В. Давыдов, В.И. Коновалов, Л.В. Сабурова, А.К. Софьин, Н.П. Фролов. 27.05.1993.
31. Пат. 2422363 (Россия) Способ получения гранулированного хлористого калия. Н.К. Андреева, Ю.С. Сафрыгин, В.И. Тимофеев, Ю.В. Букша, Г.В. Осипова. Бюл. № 18, 27.06.2011.
32. Пат. 2359910 (Россия) Способ получения влагостойкого хлористого калия с улучшенными реологическими свойствами. 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. Бюл. № 18, 27.06.2009.

33. Пат. 2215717 (Россия) Способ получения обеспыленного калийного удобрения. Ю.С. Сафрыгин, А.В. Паскина, Ю.В. Букша, В.И. Тимофеев, Г.Г. Федоров, Г.Ю. Выборнова. Бюл. № 31, 10.11.2003.

34. Пат. 2154025 (Россия) Способ получения хлористого калия. Ю.С. Сафрыгин, Г.В. Осипова, Ю.В. Букша, В.И. Тимофеев, Г.И. Терентьева, А.М. Поликша, А.А. Чистяков, Е.В. Коноплев, А.М. Вахрушев, В.Г. Чуянов. Бюл. № 22, 10.08.2000.

35. Пат. 2114784 (Россия) Способ получения хлористого калия. Ю.С. Сафрыгин, Г.В. Осипова, Ю.В. Букша, В.И. Тимофеев, А.М. Поликша, В.И. Коновалов, Е.В. Коноплев, С.П. Дьяков, Л.М. Папулов, А.А. Чистяков. 18.06.1997.

36. Pat. 2015165 (Canada). Digestive crystallizing process and apparatus for purification of KCl. L.E. Tufts. 11.09.1990.

37. Пат. 2075441 (Россия) Способ обработки смеси, содержащей хлорид калия, и устройство для его осуществления. И. Бакарджиев, Х.В. Беер, И. Шталь. 02.06.1994.

38. Zafar, U. A review of bulk powder caking / U. Zafar, V. Vivacqua, G. Calvert, M. Ghadiri, J.A.S. Cleaver // Powder Technology. – 2017. – № 313. – P. 389-401.

39. Федулова, Г.П. Повышение качества калийных удобрений / Г.П. Федулова, С.В. Букша, М.Д.Рогозин, К.О. Беякова // Горный журнал. – 2021. – № 4. – С. 69-72.

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

41. Михеева, Е.В. Коллоидная химия: учебное пособие / Е.В. Михеева, Н.П. Пикула, А.П. Асташкина. – 2-е изд., перераб. и доп. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 184 с.

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

43. Пат. 2310634 (Россия) Композиция для кондиционирования минеральных удобрений и способ кондиционирования. Н.П. Гаврилова, А.В. Осьмак, И.Ф. Ли, В.Г. Потапов, Т.И. Нефедова, В.П. Бершанский, А.Е. Пестов, Е.Н. Швырев, Е.В. Лысенко, С.П. Смержок. Бюл. № 32, 20.11.2007.

44. Пат. 732224 (СССР) Состав для опудривания сложных минеральных удобрений. Е.А. Фомина, Л.М. Позин, В.А. Васильева, Э.С. Безмозгин, И.Л. Глезин, В.Н. Петров. 05.05.1980.

45. Лапина, Т.П. Пищевые и биологически активные добавки : учебное пособие / Т.П. Лапина. – Томск: Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2005.– 96 с.

46. Пат. 237123 (СССР) Способ уменьшения слеживаемости хлорида натрия. Н.И. Бердичевский, М.З. Канель, Г.Д. Орлов, В.В. Смирнов, С.Н. Шойхет. 12.11.1969.

47. Пат. 1490083 (СССР) Способ кондиционирования водорастворимых солей. Л.Я. Сквирский, С.Н. Титков, З.Л. Козел. 30.06.1989.

48. Пат. 1520006 (СССР) Способ кондиционирования хлористого калия. Л.Я. Сквирский, С.Н. Титков, З.Л. Козел, А.А. Чистяков, А.М. Вахрушев. 07.11.1989.

49. Пат. 2152375 (Россия) Состав для устранения пылимости и слеживаемости минеральных удобрений. В.С. Чернов, С.А. Чернова, А.М. Вахрушев, А.З. Энтентеев. Бюл. № 19, 10.07.2000.

50. Пат. 2220182 (Россия) Пылеподавитель. Ю.Д. Голубев, Л.Г. Спорова, Н.Л. Пирогова, С.В. Краснова, А.В. Шеин, М.В. Лукичев. Бюл. № 36, 27.12.2003.

51. Пат. 2043386 (Россия) Способ пылеподавления мелкозернистых сыпучих материалов. Л.Я. Сквирский, А.А. Чистяков, И.А. Михайлова, З.Л. Козел. 10.09.1995.

52. Пат. 2069210 (Россия) Способ устранения слеживаемости хлористого калия. С.Н. Титков, А.М. Вахрушев, Н.А. Скарюкина, Н.Н. Макаров, Е.А. Вайсберг, В.Г. Чуянов, А.К. Софьин. 23.11.1993.

53. Пат. 2690925 (Россия) Пылеподавитель для обработки мелкозернистых материалов. В.В. Жмаев, А.Л. Кузнецов. Бюл. №16, 06.06.2019.

54. Пат. 2116993 (Россия) Способ гидрофобизации калийных удобрений. В.С. Чернов, А.З. Энтентеев, А.М. Вахрушев, В.Г. Чуянов, А.К. Софьин. 10.08.1998.

55. Щерба, В.Я. Применение композиционных материалов на основе продуктов переработки нефтяных углеводородов для кондиционирования калийных удобрений / В.Я. Щерба // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2013. – №11. – С. 64-68.

56. Букша, Ю.В. Физико-химические свойства галургических растворов и солей. Хлориды натрия, калия и магния : справочник / под ред. Ю. В. Букши, Н. Е. Шестакова. – СПб.: Химия, 1997. – 512 с.

57. Степанова, М.Н. Органические реагенты во флотации : учеб. пособие / М.Н. Степанова. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 53 с.

58. Тананаев, И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

59. ГОСТ 4207-75. Реактивы. Калий железистосинеродистый 3-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 7 с.

60. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 14 с.

61. ГОСТ 5100-85. Сода кальцинированная техническая. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 27 с.

62. ГОСТ 19710-2019. Этиленгликоль. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2019. – 19 с.

63. ГОСТ 2081-2010. Карбамид. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 26 с.

64. ГОСТ 2603-79. Реактивы. Ацетон. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006. – 15 с.

65. 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.

66. Кузьминых, К.Г. Формирование гранулометрического состава хлорида калия в результате температурно-циклового обработки пылевидных фракций / К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 5. – С. 7-15.

67. ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Методы определения воды. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 7 с.

68. 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.

69. ГОСТ 21560.1-82. Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 3 с.

70. ГОСТ Р 51568-99 (ИСО 3310-1-90). Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия. – М.: ИПК изд-во стандартов, 2000. – 11 с.

71. ГОСТ 24816-81. Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 8 с.

72. Ревенко, А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А.Г. Ревенко. – Новосибирск: ВО "Наука". Сибирская издательская фирма, 1994. – 264 с.

73. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений : учебное пособие / М.А. Порай-Кошиц. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1989. – 192 с.

74. Пушаровский, Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю. Пушаровский. – М.: ЗАО "Геоинформмарк", 2000. – 292 с.

75. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учебное пособие / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

76. Быков, Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (аппаратура, принцип работы, применение) : учеб. пособие по курсу "Современные методы исследования структуры материала" / Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин; под ред. Ю.А. Быкова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 30 с.

77. Приложение к свидетельству № 43773 об утверждении типа средств измерений. Описание типа средства измерений. Анализаторы слеживаемости АСАР Easy. 2011. – 5 с.

78. Хамский, Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 343 с.

79. Пойлов, В.З. Закономерности массовой политермической кристаллизации хлорида калия / В.З. Пойлов // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – №2. – С. 106-119.

80. Мавлянов, М.Б. Изучение процесса получения хлорида калия галургическим способом из сильвинита тюбегатанского месторождения / М.Б. Мавлянов, М.Ш. Адилова, А.У. Эркаев // Universum: технические науки. – 2022. – №11-5 (104). – С. 30-37.

81. 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.

82. Кухлинг, Х. Справочник по физике : Пер. с нем. 2-е изд. / Х. Кухлинг – М.: Мир, 1985. – 520 с.

83. 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.

84. 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.

85. 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.

86. 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.

87. Ягафаров, Ш.Ш. Скорость роста частиц при Оствальдовском созревании в системах с конечной объемной долей выделений второй фазы / Ш. Ш. Ягафаров, И. С. Гаузин // Вестник Челябинского государственного университета. – 2012. – №30 (284). – С. 54-58.

88. Александров, А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара : справочник / А.А. Александров, Б.А. Григорьев. – М.: Издательство МЭИ, 1999. – 168 с.

89. Алиферова, С.Н. Технологические свойства калийных руд ОАО «Сильвинит» / С.Н. Алиферова, Н.Н. Пантелеева, В.Я. Поляковский, С.Н. Титков // Горный журнал. – 2007. – №8. – С. 77-79.

90. Работнов, Ю.Н. Сопротивление материалов / Ю.Н. Работнов. – М.: Физматгиз, 1962. – 456 с.

91. Шашкова, Л.В. Физика твердого тела: кристаллическое строение, прочность, пластичность и разрушение : учебное пособие / Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова, Э.А. Савченков. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. – 223 с.

92. Ревнивцев, В.П. Селективное разрушение минералов / В.П. Ревнивцев, Г.В. Гапонов, Л.П. Зарогатский, И.М. Костин, Г.А. Финкельштейн, Э.А. Хопунов, В.П. Яшин; под ред. В.П. Ревнивцева. – М.: Недра, 1988. – 286 с.

93. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108, № 1. – С. 3-42.

94. Малкин, А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера / А.И. Малкин // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74, № 2. – С. 239-256.

95. Евсеев, В.Д. Природа эффекта Ребиндера и его место при разрушении диэлектрических минералов и горных пород / В.Д. Евсеев // Инженер-нефтяник. – 2017. – № 2. – С. 5-12.

96. Кривошапкин, П.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина, Е.А. Назарова, В.В. Сталюгин. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 138 с.

97. Вольхин, В.В. Общая химия. Избранные главы : учебное пособие для вузов / В.В. Вольхин. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т., 2002. – 352 с.

98. Мишенина, Л.Н. Справочные материалы по химии : учеб.-мет. пособие / Л.Н. Мишенина, В.В. Шелковников. – 2-е изд., доп. и перераб. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 89 с.

99. Dzombak, D.A. Cyanide in water and soil. Chemistry, risk, and management. / D.A. Dzombak, R.S. Ghosh, G.M. Wong-Chong. – New York: Taylor & Francis Group, 2006. – 600 p.

100. Kuhn, D.D. Photolytic degradation of hexacyanoferrate (II) in aqueous media: The determination of the degradation kinetics / D.D. Kuhn, T.C. Young // Chemosphere. – 2005. – V. 60, № 9. – P. 1222–1230.

101. Meeussen, J.C.L. Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions / J.C.L. Meeussen, M. G. Keizer, F.A.M. de Haan // Environmental Science & Technology. – 1992. – V. 26, № 3. – P. 511–516.

102. Rajchel-Mieldzióca, P. Reaction kinetics of sonochemical oxidation of potassium hexacyanoferrate(II) in aqueous solutions / P. Rajchel-Mieldzióca, R.

Tymkiewicz, J. Sołeka, W. Secomskib, J. Litniewskib, P. Fitaa // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2020. – V. 63. – Article 104912.

103. Seri, O. Kinetic parameter determination of ferri/ferrocyanide redox reaction using differentiating polarization curve technique / O. Seri // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 323. – Article 134776.

104. Chadwick, B.M. Transition metal cyanides and their complexes / B.M. Chadwick, A.G. Sharpe // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. – 1966. – V. 8. – P. 83-176.

105. Bode, A.A.C. Influence of anticaking agents on the caking of sodium chloride at the powder and two-crystal scale / A.A.C. Bode, M. Verschuren, S. Jiang, J.A.M. Meijer, W.J.P. van Enckevort, E. Vlieg // *Powder Technology*. – 2015. – V. 277. – P. 262-267.

106. 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.

107. Пат. 5068 (Беларусь) Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия. Ф.Ф. Можейко, А.Д. Маркин, Л.Ф. Шломина. 30.03.2003.

108. Kraft, A. On the discovery and history of prussian blue / A. Kraft // *Bull. Hist. Chem.* – 2008. – V. 33, № 2. – P. 61-67.

109. Zakaria, M.B. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments / M.B. Zakaria, T. Chikyow // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 352. – P. 328-345.

110. Троицкий, В.В. Промывка полезных ископаемых / В.В. Троицкий. – М.: Недра, 1978. – 255 с.

111. Здановский, А.Б. Галургия / А.Б. Здановский. – Л.: Химия, 1972. – 527 с.

112. Высоцкий, Е.А. Галургия: теория и практика / Е.А. Высоцкий, А.А. Желнин, А.Б. Здановский, О.Д. Кашкаров, Р.С. Пермяков, И.Д. Соколов, С.Н. Титков; под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1983. – 368 с.

113. Дихтиевская, Л.В. Неорганические модификаторы регулирования физико-химических и механических свойств дисперсий калийных удобрений / Л.В.Дихтиевская, В.В.Шевчук // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 9. – С. 1227-1232.

Приложение



Публичное акционерное общество
«УРАЛКАЛИЙ»

АКТ

№ _____

г. Березники, Пермский край

О проведении опытно-
промышленных испытаний
способа снижения содержания
пылевидной фракции в
галургическом хлориде калия

Комиссия в составе:

Председатель:	Заместитель технического директора ПАО «Уралкалий» по процессам обогащения, канд. техн. наук	Алиферова С.Н.
Члены комиссии:	Главный инженер СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий»	Кравченко А.И.
	Начальник УИиККП ПАО «Уралкалий»	Молчанов Е.С.
	Начальник отдела развития технологии ПАО «Уралкалий»	Петров С.В.

Комиссия подтверждает, что в период 2015-2016 гг. на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» проведены опытно-промышленные испытания способа снижения содержания пылевидной фракции в готовом продукте, разработанного Кузьминых К.Г., Пойловым В.З., за счет обработки суспензии после стадии сгущения острым паром.

Проведенные опытно-промышленные испытания показали, что в результате обработки паром суспензии KCl в сборнике поз. 234 с расходом 2,5 т/ч перед стадией фильтрации 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, поступающего на сушку – на 0,10-0,40 масс.%. Снижение содержания NaCl и уменьшение содержания пылевидных фракций в готовом продукте повышает товарные характеристики галургического хлористого калия.

Председатель:		Алиферова С.Н.
Члены комиссии:		Кравченко А.И.
		Молчанов Е.С.
		Петров С.В.