УДК 661.832.321

К.Г. Кузьминых, В.З. ПойловПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ТЕРМООБРАБОТКА СУСПЕНЗИИ ГАЛУРГИЧЕСКОГО
ХЛОРИДА КАЛИЯ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ**

При получении галургического хлорида калия на нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке образуется мелкокристаллический продукт с повышенным содержанием пылевидных фракций класса менее 100 мкм, что ухудшает товарные качества продукта. Одним из способов укрупнения частиц хлорида калия и уменьшения содержания пылевидных фракций является термообработка суспензии кристаллизата после стадии вакуум-кристаллизации.

Целью исследований являлось установление влияния дисперсности кристаллизата хлорида калия и соотношения фаз жидкость/твердое (Ж/Т) на эффективность укрупнения частиц хлорида калия после проведения термообработки. Лабораторные исследования проводили в термостатируемом реакторе при температурной обработке мелкокристаллического хлорида калия в растворе, насыщенном по хлоридам калия и натрия. Соотношение фаз Ж/Т варьировали от 7 до 17. Для исследований использовали хлорид калия с размером кристаллов менее 0,125 мм (первая серия экспериментов) и с размером менее 0,071 мм (вторая серия экспериментов). Анализ размеров частиц хлорида калия в суспензии проводили с использованием зондовой системы видеомикроскопии «PVM Lasentec V819» и ситового метода анализа. Теоретический анализ показал, что полное растворение хлорида калия на стадии нагревания суспензии должно протекать при соотношении фаз Ж/Т более 11,28, при котором дисперсность исходного хлорида калия не должна оказывать влияния на размер кристаллов, получаемых при термообработке. Установлено, что независимо от дисперсности исходного хлорида калия наибольшее укрупнение размера кристаллов после обработки достигается при определенном соотношении фаз Ж/Т, равном 13. При условии неполного растворения хлорида калия (соотношение фаз Ж/Т менее 13) размер кристаллизата после термообработки возрастает с повышением размеров кристаллов исходного хлорида калия, что обусловлено большим размером и меньшим количеством затравочных кристаллов хлорида калия, присутствующих в суспензии после ее нагревания.

Ключевые слова: галургический хлорид калия, термообработка, суспензия кристаллизата, дисперсность, средний размер.

K.G. Kuzminykh, V.Z. Pojlov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

HEAT TREATMENT SUSPENSION HALURGICAL VARIOUS DISPERSED POTASSIUM CHLORIDE

Heat treatment of halurgical potassium chloride suspension with different dispersibility, V.Z. Poilov Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation Fine-crystal product with a high content of dust fractions (less than 100 microns) is produced in halurgical potassium chloride production by using unregulated vacuum crystallization equipment. Unfortunately, this product has low product quality. Heat treatment of potassium chloride suspension after vacuum crystallization stage is a promising method which allows to enlarge potassium chloride particles and reduce the content of dust fractions. The aim of the research is to determine the effect of potassium chloride dispersibility and phases ratio L/S on efficiency of enlargement of potassium chloride particles after the heat treatment. Laboratory studies were carried out in a thermostated reactor during the heat treatment of fine-crystal halurgical potassium chloride in the solution, which is saturated by sodium and potassium chlorides. The liquid/solid phase ratio is in the range from 7 to 17. Potassium chloride crystals with a size of less than 0.125 mm (the first series of experiments) and with a size of less than 0.071 mm (the second series of experiments) was used for studies. Analysis of potassium chloride particle size in suspension was carried by using probe videomicroscopy system «PVM Lasentec V819» and sieve analysis method. Theoretical analysis has shown that the complete dissolution of potassium chloride in a heating suspension of the step happen when L/S phases ratio is more than 11.28. In this case dispersity of raw potassium chloride does not influence on the size of the crystals obtained by heat treatment. It was found that regardless of the raw potassium chloride dispersion most enlargement processing is achieved then L/S phases ratio is equal to 13. Crystallite size after the heat treatment increases with the increasing of the raw potassium chloride crystal sizes when the phase ratio F / T is less than 13. This is due to large size and small amount of inoculating potassium chloride crystals which are presented in the suspension after the heating.

Keywords: halurgical potassium chloride, heat treatment, crystals suspension, dispersibility, average size.

При получении галургического хлорида калия на нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке образуется мелкокристаллический продукт с повышенным содержанием пылевидных фракций, что ухудшает товарные качества продукта [1]. Одним из способов укруп-

нения частиц хлорида калия и уменьшения содержания пылевидных фракций является термообработка (ТО) суспензии кристаллизата после стадии вакуум-кристаллизации, заключающаяся в нагревании суспензии KCl до определенной температуры и последующем охлаждении с заданной скоростью [2].

Теоретический анализ процессов, протекающих при термической обработке в системе KCl–NaCl–H₂O при температурах 25 и 75 °С, показал, что в водном растворе, насыщенном по данным солям [3], при нагревании суспензии галургического хлорида калия происходит растворение частиц KCl и высаливание кристаллов NaCl, служащих в дальнейшем затравкой при кристаллизации KCl. Результаты расчетов показали, что при нагревании суспензии галургического хлорида калия, содержащего 1,8 мас. % NaCl, с 25 до 75 °С с соотношением фаз жидкость/твердое, равным 11,28, происходит полное растворение кристаллов хлорида калия, с образованием раствора эвтонического состава и кристаллов высаливаемого хлорида натрия (рис. 1).

Рис. 1. Расчетное содержание солей в твердой фазе суспензии после нагревания с 25 до 75 °С: 1 – хлорид калия; 2 – хлорид натрия

На рис. 1 видно, что при соотношении фаз жидкость/твердое более 9,5 содержание хлорида натрия в твердой фазе после нагревания суспензии превышает содержание хлорида калия. При соотношении фаз более 11,28 происходит полное растворение KCl, наблюдается снижение содержания NaCl в твердой фазе суспензии, а жидкая фаза является нена-

сыщенной по хлориду калия. Поскольку скорость растворения кристаллов KCl на стадии нагревания суспензии зависит от разности концентраций насыщения и существующей концентрации в жидкой фазе, интенсивности перемешивания, размера кристаллов [4–6], то процесс высаливания NaCl также подвержен влиянию указанных факторов.

На стадии охлаждения суспензии KCl происходит кристаллизация хлорида калия, что сопровождается первичным и вторичным зародышеобразованием, ростом кристаллов, агломерацией, истиранием и раскалыванием частиц, происходящим при столкновениях частиц при перемешивании [7–9]. При этом на степень укрупнения кристаллов хлорида калия оказывает влияние наличие не растворившихся на стадии нагревания кристаллов KCl и высолённых кристаллов NaCl, их число и дисперсность, состав жидкой фазы, температурный режим (начальная и конечная температуры, скорость охлаждения), соотношение фаз жидкость/твёрдое (Ж/Т), гидродинамический режим.

Целью исследований являлось установление влияния дисперсности кристаллизата хлорида калия и соотношения фаз Ж/Т на эффективность укрупнения кристаллов путем термообработки суспензии KCl при фиксированных значениях размеров частиц кристаллизата, гидродинамического и температурного режимов ТО.

Методика проведения исследований

Исследования термообработки суспензии KCl проводили на установке, представленной на рис. 2.

Рис. 2. Лабораторная установка для исследования процесса термообработки хлорида калия: 1 – циркуляционный термостат с программированием температурного режима; 2 – реактор с рубашкой; 3 – лопастная мешалка; 4 – зондовая система видеомикроскопии «PVM Lasentec V819» фирмы «Mettler Toledo»; 5 – компьютер для обработки информации

В реактор с термостатируемой рубашкой помещали расчетное количество мелкодисперсного хлорида калия и насыщенный раствор по хлоридам калия и натрия в количестве, необходимом для создания определенного массового соотношения фаз жидкость/твердое. При помощи программируемого термостата суспензию подвергали термообработке, включающей в себя нагрев с 25 °С до конечной температуры 75 °С, выдержку суспензии в течение 5 мин и последующее охлаждение до начальной температуры. Скорость нагревания и охлаждения суспензии составляла 2 °С/мин. На всем протяжении обработки суспензию подвергали механическому перемешиванию лопастной мешалкой с постоянной скоростью вращения, обеспечивающей режим витания кристаллов в суспензии.

Для исследований использовали галургический хлористый калий производства ПАО «Уралкалий», полученный на нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке с содержанием основного вещества 98,2 мас. %. В качестве жидкой фазы применяли насыщенный по хлоридам калия и натрия водный раствор при температуре 25 °С. Использовали фракции хлорида калия с размером кристаллов менее 0,125 мм (первая серия исследований) и с размером менее 0,071 мм (вторая серия исследований). Соотношение фаз жидкость/твердое в суспензии варьировали от 7 до 17. После завершения обработки кристаллы хлорида калия отделяли от жидкой фазы путем фильтрации под вакуумом, с последующей промывкой осадка ацетоном. Гранулометрический состав хлорида калия после обработки определяли ситовым методом.

Для анализа изменений размера частиц в суспензии в процессе кристаллизации использовали зондовую систему видеомикроскопии «PVM Lasentec V819» фирмы «Mettler Toledo», состоящую из датчика и блока управления. С помощью датчика, помещенного в суспензию, производили фотографирование частиц, находящихся в фокальной плоскости окна датчика с размерами 1075×825 мкм. Блок управления преобразовывал полученную с датчика информацию и при помощи программного обеспечения на компьютере проводил обработку полученных снимков.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены зависимости изменения среднего размера кристаллов хлорида калия и содержания кристаллов KCl с размером менее 0,125 мм после термообработки (ТО) от соотношения фаз и дисперсности исходного хлорида калия.

Рис. 3. Влияние соотношения фаз жидкость/твердое на средний массовый размер кристаллов хлорида калия после термообработки: 1 – размер исходного хлорида калия менее 0,125 мм; 2 – размер исходного хлорида калия менее 0,071 мм

Рис. 4. Влияние соотношения фаз жидкость/твердое после термообработки на содержание кристаллов KCl с размером менее 0,125 мм: 1 – размер исходного кристаллизата хлорида калия менее 0,125 мм; 2 – размер исходного кристаллизата хлорида калия менее 0,071 мм

Из анализа рис. 3 и 4 следует, что наибольший средний размер и меньшее содержание фракции менее 0,125 мм после ТО достигается при соотношении фаз жидкость/твердое (Ж/Т), равном 13. При соот-

ношении фаз Ж/Т менее 13 на формирование гранулометрического состава оказывает влияние дисперсность исходного материала. При этом ТО суспензии кристаллов более крупной фракции сопровождается получением осадка КС1 с более крупными кристаллами. При этом после нагревания суспензии состав жидкой фазы соответствует эвтоническому раствору, а в твердой фазе остается нерастворенный хлорид калия и высалившийся хлорид натрия, которые являются центрами зародышеобразования на стадии кристаллизации при охлаждении суспензии.

При соотношении фаз Ж/Т, равном 13 или более, после нагревания суспензии происходит полное растворение кристаллов хлоридов калия, и жидкая фаза является не насыщенной по КС1. Таким образом, в условиях проведенных экспериментов максимальный размер кристаллов хлористого калия после ТО достигается при соотношении фаз Ж/Т, равном 13, при котором в суспензии после ее нагревания наблюдается полное растворение мелких фракций хлорида калия и относительно небольшое содержание мелкодисперсного высоленного хлорида натрия.

На рис. 5 и 6 представлены кривые изменения среднего числового размера кристаллов на стадии кристаллизации хлорида калия при охлаждении суспензии при соотношении фаз Ж/Т, равном 11 и 15, и различной дисперсности исходного материала. Данные соотношения фаз выбраны исходя из того, что при Ж/Т, равном 11, происходит неполное растворение хлорида калия, а при Ж/Т, равном 15, при нагревании суспензии хлорид калия растворяется полностью.

Кривая 1 на рис. 5 показывает, что при соотношении фаз Ж/Т, равном 11, на начальном этапе (температурный интервал 75–65 °С) наблюдается латентный период, когда размеры кристаллов изменяются незначительно, что объясняется протеканием стадии гетерогенного зародышеобразования. При дальнейшем охлаждении до температуры 55 °С наблюдается быстрое увеличение среднего размера, которое можно объяснить интенсивным ростом кристаллов, а также агломерацией кристаллов. В конце кристаллизации увеличение среднего размера происходит с меньшей интенсивностью, чем на участке 65–55 °С, что может быть объяснено частичным механическим разрушением агломератов за счет их соударения друг с другом. Кривая 2 свидетельствует, что с уменьшением размеров фракции исходной суспензии КС1, размеры получаемых после ТО кристаллов хлорида калия снижаются.

Рис. 5. Изменение среднего числового размера кристаллов при охлаждении суспензии с соотношением фаз Ж/Т = 11: 1 – размер исходного хлорида калия менее 0,125 мм; 2 – размер исходного хлорида калия менее 0,071 мм

Рис. 6. Изменение среднего числового размера кристаллов при охлаждении суспензии с соотношением фаз Ж/Т = 15: 1 – размер исходного хлорида калия менее 0,125 мм; 2 – размер исходного хлорида калия менее 0,071 мм

Приведенные выше результаты (см. рис. 5) свидетельствуют о том, что наличие затравочных кристаллов (с размерами 55 и 70 мкм) негативно сказывается на размере формируемых при ТО кристаллов КС1. В литературных источниках приводятся противоречивые мнения о влиянии затравки на процесс массовой кристаллизации хлорида калия [8–11]. Полученные данные можно объяснить образованием (в ус-

ловиях проведенных экспериментов) очень большого количества затравочных кристаллов, на которых происходит перераспределение массы кристаллизата, способствующее получению при кристаллизации хлорида калия частиц меньшего размера.

Из анализа кривых 1 и 2 на рис. 6 следует, что при охлаждении суспензии с соотношением фаз Ж/Т = 15, в которой после стадии нагревания отсутствует кристаллическая фаза КС1, но присутствуют затравочные кристаллы NaCl (с размерами 60 мкм) средний размер кристаллов КС1 выше и практически не зависит от начального размера фракции, подвергаемой ТО.

Выводы

1. Теоретический анализ процессов, протекающих при термической обработке суспензии КС1, показал, что в водном растворе, насыщенном по компонентам КС1 и NaCl, при нагревании суспензии КС1 происходит растворение частиц КС1 и высаливание кристаллов NaCl, служащих в дальнейшем затравкой при кристаллизации КС1 путем охлаждения. При термообработке суспензии с соотношением фаз Ж/Т = 11,28 происходит полное растворение хлорида калия.

2. Установлено, что наибольший средний размер кристаллов КС1 и меньшее содержание мелких фракций в кристаллизате достигается при термообработке суспензии с соотношением фаз жидкость/твердое, при котором в процессе обработки не образуется затравочных кристаллов КС1 и присутствует небольшое количество высоленного хлорида натрия. Для выбранных условий термообработки данное соотношение фаз составляет 13.

3. При соотношении фаз Ж/Т менее 13 на размер получаемых кристаллов хлорида калия после термообработки оказывает влияние размер фракций КС1, который возрастает с увеличением размера исходных частиц в суспензии.

Список литературы

1. Сафрыгин Ю.С., Паскина А.В., Букша Ю.В. Технология производства галургического хлористого калия в России и Беларуси // Горный журнал. – 2007. – № 8. – С. 25–30.
2. Пат. 2075441 РФ, МПК C01D3/08. Способ обработки смеси, содержащей хлорид калия, и устройство для его осуществления / Иван Бакарджиев [DE], Ханс Вернер Беер [DE], Инго Шталь [DE]; патентообладатель Кали Унд Зальц Бетайлигунгс АГ (DE). – Оpubл. 20.03.1997.

3. Букша Ю.В. Физико-химические свойства галургических растворов и солей. – СПб., 1997. – 512 с.
4. Печковский В.В., Александрович Х.М., Пинаев Г.Ф. Технология калийных удобрений. – Минск: Вышэйшая школа, 1968. – 264 с.
5. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 792 с.
6. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. – М., 1995. – Ч. 2. – 368 с.
7. Скрипков В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
8. Лебеденко Ю.П. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Л.: Химия, 1973. – 48 с.
9. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации. – Рига: Зинатне, 1980. – 180 с.
10. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
11. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М., 1968. – 304 с.

References

1. Safrugin Yu.S., Paskina A.V., Buksha Yu.V. Tekhnologiya proizvodstva galurgicheskogo khloristogo kaliya v Rossii i Belarusi [Manufacturing technology of halurgic potassium chloride in Russia and Belarus]. *Gornyy zhurnal*, 2007, no. 8, pp. 25–30.
2. Bakardzhiev I., Verner Beer K., Shtal I. Sposob obrabotki smesi, soderzhashchej khlorid kaliya, i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [Way of processing of the mix containing chloride of potassium, and the device for its implementation]. Patent 2075441 RF. Opubl. 20.03.1997.
3. Buksha Yu.V. Fiziko-khimicheskie svoystva galurgicheskikh rastvorov i solej [Physico-chemical properties of halurgical fluids and salts]. Saint Petersburg, 1997. 512 p.
4. Pechkovskij V.V., Aleksandrovich Kh.M., Pinaev G.F. Tekhnologiya kalijnykh udobrenij [Technology of potash fertilizer]. Minsk: Vysheyschaya shkola, 1968. 264 p.
5. Pozin M.E. Tekhnologiya mineralnykh solej (udobrenij, pestitsidov, promyshlennykh solej, okislov i kislot) [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad: Khimiya, 1974. Chast 1. 792 p.

6. Dytnerskiy Yu.I. Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii [Processes and devices of chemical technology]. Chast 2. Moscow, 1995. 368 p.

7. Skripkov V.P., Koverda V.P. Spontannaya kristallizatsiya pereokhlazhdennykh zhidkostey [Spontaneous crystallization of the overcooled liquids]. Moscow: Nauka, 1984. 232 p.

8. Lebedenko Yu.P. Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Leningrad: Khimiya, 1973. 48 p.

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

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

11. Matusevich L.N. Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Moscow, 1968. 304 p.

Получено 09.03.2016

Об авторах

Кузьминых Константин Геннадьевич (Пермь, Россия) – младший научный сотрудник кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: kgkuz@mail.ru).

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

About the authors

Konstantin G. Kuzminykh (Perm, Russian Federation) – Junior Researcher of Department of chemical technology (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: kgkuz@mail.ru).

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