

УДК 661.832.321

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЯЗУЮЩЕГО СИЛИКАТА КАЛИЯ С ПРИМЕСНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГРАНУЛ КС1 МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ

Черепанова Мария Владимировна¹,
syromyatnikova.maria@yandex.ru

Пойлов Владимир Зотович¹,
vladimirpoilov@mail.ru

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29.

Актуальность работы обусловлена существенным влиянием примесей, присутствующих в циклонной пыли хлорида калия, на качество гранулированного КС1, получаемого методом окатывания, а также необходимостью оценки образующихся продуктов взаимодействия силикатного связующего (калия кремнекислого) с примесными компонентами.

Цель работы: изучение взаимодействия силикатного связующего (калия кремнекислого), используемого для гранулирования хлорида калия, с примесными компонентами циклонной пыли КС1 и оценка влияния продуктов взаимодействия на характеристики гранулы, полученной методом окатывания.

Методы исследования: метод сканирующей электронной микроскопии, являющийся главным источником информации о состоянии поверхности объекта; метод термодинамического анализа, позволяющий установить вероятность протекания реакций и возможность образования новых фаз на гранулах КС1; метод качественного анализа на ИК-Фурье спектрометре Bruker TENSOR 27 с применением приставки НПВО «ATR Miracle», используемый для доказательства протекания процесса перевода гидрохлорида октадециламина в основную форму, при его обработке раствором силикатного связующего (калия кремнекислого).

Результаты. Установлены продукты взаимодействия связующего калия кремнекислого с примесными компонентами: хлоридами кальция, магния, железа, солянокислым амином, присутствующими в циклонной пыли флотационного хлорида калия, при формировании гранул КС1 методом окатывания; сделана оценка влияния продуктов взаимодействия на гранулы, полученные методом окатывания. С помощью электронно-сканирующей микроскопии установлено, что при нанесении на поверхность солянокислого амина раствора калия кремнекислого, амины трансформируются в основную форму, при этом сплошная пленка амина разрушается, образуются глобулы, а в процессе высыхания происходит кристаллизация микрокристаллов связующего (калия кремнекислого). Доказано, что обработка гидрохлорида октадециламина раствором калия кремнекислого приводит к переводу гидрохлорида октадециламина в основную форму, но реакция протекает не полностью, и часть октадециламина гидрохлорида остается в гидрофобной форме, оказывая отрицательное влияние на процесс гранулирования.

Ключевые слова:

Циклонная пыль, хлорид калия, гранула, метод окатывания, термодинамический анализ, электронная микроскопия.

Введение

В настоящее время в химической промышленности получают широкое распространение процессы гранулирования тонкодисперсных порошков. При этом в качестве связующих используют различные вещества, отличающиеся своей природой, свойствами и т. д. [1–7]. Значительную роль и большое влияние на получаемый результат гранулирования оказывает взаимодействие связующих с компонентами тукосмеси. В результате такого взаимодействия возможно образование новых фаз и кристаллических соединений, которые могут повысить эффективность гранулирования и улучшить качество получаемого продукта [8–11].

Установление взаимодействия раствора связующего с компонентами тукосмеси при формировании гранул КС1 является сложной задачей, т. к. в процессе гранулирования и сушки на поверхности и внутри гранул происходит образование новых фаз и кристаллических соединений, которые являются рентгеноаморфными и не поддаются анализу [11, 12].

Для изучения взаимодействия силикатного связующего (калия кремнекислого), используемого для гранулирования хлорида калия, с примесными

компонентами циклонной пыли КС1 проводили исследования на электронном сканирующем микроскопе «S-3400N». Вероятность протекания реакций и состав образующихся фаз между компонентами ЦП КС1 и раствором связующего определяли с помощью термодинамического анализа в диапазоне температур 25–400 °С. Температурный режим для расчета выбран из условий проведения процесса гранулирования и сушки получаемого продукта.

Материалы и метод исследования

В качестве объекта исследования использовали циклонную пыль (ЦП) хлорида калия Второго Березниковского калийного производственного рудоуправления ПАО «Уралкалий» со средним размером частиц 136 мкм, которая образуется в процессе сушки технического флотоконцентрата в псевдооживленном слое и имеет следующий химический состав (% , мас.): KCl – 90,85, NaCl – 5,62, MgCl₂·6H₂O – 0,23, CaSO₄ – 0,81, Н.О. – 2,08, H₂O – 0,397, амины (C₁₈H₃₇NH₃Cl) – 0,013 [12]. В состав ЦП КС1 входят также другие (примесные) компоненты, такие как: CaCl₂, FeCl₂, FeCl₃. В качестве связующего использовали 10%-й водный раствор калия кремнекислого [11, 13, 14].

Взаимодействие связующего силиката калия с примесными компонентами

Процесс гранулирования методом окатывания происходит в присутствии жидкой фазы, в её состав входят вода (основной компонент) и растворенные в ней соли. Связующие вещества предназначены для создания структуры гранулы и связывания частиц ЦП КС1 между собой. В качестве связующих чаще всего используют дешевые и доступные вещества, способствующие затвердеванию, а также смолы, бентонит, гипс, глину и другие. Связующее может быть однокомпонентным или многокомпонентным и содержать ряд веществ с различным характером действия. Подбор связующего проводили с учетом свойств гранулируемого материала, самого связующего и эффективности его действия. Также при выборе связующего вещества и добавок учитывали, что в циклонной пыли КС1 содержание основного компонента составляет порядка 90–94 %, и необходимо чтобы связующее служило дополнительным питательным элементом, что улучшает не только товарные свойства гранулята, но и делает его более предпочтительным с точки зрения использования в сельском хозяйстве [7, 11].

Для установления особенностей образования новых фаз в гранулах КС1, полученных из циклонной пыли в присутствии силикатного связующего, наличия микрокристаллов, агломератов и кристаллических мостиков между кристаллами КС1 проводили исследования поверхности гранулята на сканирующем электронном микроскопе. Состав образующихся фаз и вероятности протекания реакций между компонентами ЦП и раствором силикатного связующего оценивали путем термодинамического анализа с использованием компьютерной программы «HSC 5.11».

При этом были рассчитаны:

- значение теплового эффекта:
$$\Delta H_{x.p}^{\circ} = \Delta H_{\text{прод. реак}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{исх. в-в}}^{\circ} \quad \%$$

- изменение энтропии:
$$\Delta S_{x.p}^{\circ} = \Delta S_{\text{прод. реак}}^{\circ} - \sum \Delta S_{\text{исх. в-в}}^{\circ}$$

- изменения энергии Гиббса:
$$\Delta G_{x.p}^{\circ} = \Delta H_{x.p}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{x.p}^{\circ}$$

- константы равновесия:
$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right).$$

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенного термодинамического анализа представлены в табл. 1.

Термодинамический анализ в диапазоне температур от 25 до 400 °С показал, что при взаимодействии калия кремнекислого с хлоридом магния, кальция, железа (II) и железа (III) образуются малорастворимые вещества: $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$, $Fe(OH)_3$, которые могут кристаллизоваться на поверхности частиц ЦП КС1. Также в результате ре-

акции разложения кремниевой кислоты (4), которая образуется за счет протекания реакции 6, выпадает в осадок гель кремниевой кислоты, который устойчив к действию растворителей, температуры, воды, pH [15–17]. Увеличение температуры повышает вероятность протекания всех реакций 1–7, ускоряет химические процессы.

В табл. 1 представлена реакция взаимодействия калия кремнекислого с диоксидом углерода (8). Такой процесс может протекать на стадии сушки гранулята топочными газами, содержащими продукт горения метана (CO_2), при повышенных температурах. При этом в результате протекания данной реакции образуется труднорастворимый SiO_2 .

В общем случае, при взаимодействии раствора силикатного связующего с компонентами тукоосмеси на границе раздела фаз, образуется мембрана (коллоидная пленка) из аморфных гидросиликатов щелочного металла, препятствующая дальнейшему смешению растворов, через эту пленку относительно легко диффундируют вода и ионы, не образующие труднорастворимых силикатов: ионы гидроксила, гидроксония, щелочных металлов. В результате модуль силикатного раствора повышается и возможно выпадение кремнегеля, а по другую сторону мембраны могут образовываться малорастворимые соединения щелочных металлов.

При взаимодействии разбавленных растворов образование сплошных мембран маловероятно, в данном случае целесообразно говорить о параллельных реакциях взаимодействия иона щелочноземельного металла M^{2+} с силикатными ионами с образованием связей М-О- и с гидроксильными ионами с образованием связей М-О-Н. Практически всегда при взаимодействии ионов щелочноземельных металлов с силикатами образуются аморфные продукты нестехиометрического состава, которые невозможно зачастую трактовать как определенные химические соединения или их смесь. Осадки силикатов щелочноземельных металлов содержат в большей или меньшей степени ионы щелочного металла и анионы соли использованного щелочноземельного металла. Идентифицировать такие соединения очень сложно, т. к. они рентгеноаморфны [15, 18–21].

С помощью электронной микроскопии исследовали поверхность гранулы хлорида калия, полученной окатыванием из циклонной пыли с раствором связующего – калием кремнекислым. Изначально частицы циклонной пыли являются агломератами неправильной формы, на поверхности которых присутствуют встроенные частицы кубической формы, окатыши аморфной формы, видны поры различного размера в большом количестве. Пористость частиц ЦП повышает внешнюю и внутреннюю поверхность, способствуя адсорбции флоторагентов и примесей, влияющих отрицательно на процесс смачивания и поглощения связующего и воды при окатывании [11].

Таблица 1. Термодинамические константы равновесия реакций связующего калия кремнекислого с примесями, присутствующими в циклонной пыли КС1

Table 1. Thermodynamic equilibrium constants of potassium silicate binder reactions with impurities present in the cyclone dust KC1

T, °C	$\Delta H_{x.p.}^0$ (ккал) $\Delta H_{ch.r.}^0$ (Kcal)	$\Delta S_{x.p.}^0$ (ккал/К) $\Delta S_{ch.r.}^0$ (Kcal /K)	$\Delta G_{x.p.}^0$ (ккал) $\Delta G_{ch.r.}^0$ (Kcal)	К	T, °C	$\Delta H_{x.p.}^0$ (ккал) $\Delta H_{ch.r.}^0$ (Kcal)	$\Delta S_{x.p.}^0$ (ккал/К) $\Delta S_{ch.r.}^0$ (Kcal /K)	$\Delta G_{x.p.}^0$ (ккал) $\Delta G_{ch.r.}^0$ (Kcal)	К
$K_2SiO_3 + MgCl_2 = 2KCl + MgSiO_3$ (1)					$3K_2SiO_3 + 2FeCl_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3SiO_2 + 6KCl$ (5)				
25	-362,229	1,354	-362,633	6,90E+265	25	-1096,84	-21,224	-1089,514	1,000E+308
90	-360,148	7,667	-362,932	2,73E+218	90	-1092,53	-8,171	-1089,561	
150	-358,201	12,628	-363,545	6,03E+187	150	-1088,03	3,290	-1089,419	
200	-356,555	16,304	-364,269	1,87E+168	200	-1084,07	12,129	-1089,807	
400	-349,718	28,334	-368,791	5,55E+119	400	-1089,79	3,114	-1091,884	
$K_2SiO_3 + CaCl_2 = 2KCl + CaSiO_3$ (2)					$K_2SiO_3 + 2H_2O = 2KOH + H_2SiO_3$ (6)				
25	-346,778	0,232	-346,847	1,85E+254	25	-274,403	4,419	-275,720	1,33E+202
90	-344,892	5,945	-347,051	7,56E+208	90	-274,553	3,958	-275,990	1,29E+166
150	-343,023	10,704	-347,553	3,31E+179	150	-274,629	3,762	-276,221	4,74E+142
200	-341,398	14,334	-348,180	6,90E+160	200	-274,691	3,625	-276,406	4,83E+127
400	-334,461	26,531	-352,320	2,49E+114	400	-274,113	5,331	-277,701	1,47E+90
$K_2SiO_3 + FeCl_2 = 2KCl + FeSiO_3$ (3)					$2C_{18}H_{37}NH_2 + K_2SiO_3 = 2C_{18}H_{37}NH_2 + 2KCl + SiO_2 + H_2O$ (7)				
25	-349,989	1,270	-350,367	7,04E+256	25	-326,016	-3,058	-325,104	2,12E+238
90	-348,086	7,034	-350,641	1,09E+211	90	-313,126	35,952	-326,182	2,080E+196
150	-346,219	11,791	-351,208	2,56E+181	150	-299,476	70,685	-329,386	1,369E+170
200	-344,600	15,406	-351,889	3,57E+162	200	-286,810	98,952	-333,629	1,310E+154
400	-337,694	27,547	-356,237	4,66E+115	400	-223,722	209,108	-364,483	2,215E+118
$H_2SiO_3 = H_2O + SiO_2$ (4)					$K_2SiO_3 + CO_2(g) + 2H_2O = K_2CO_3 + SiO_2 + 2H_2O$ (8)				
25	-15,317	-5,372	-13,716	1,13E+10	25	-336,246	-36,999	-325,214	2,56E+238
90	-13,399	0,444	-13,560	1,45E+08	90	-334,243	-30,934	-323,009	2,56E+194
150	-11,538	5,183	-13,731	1,24E+07	150	-332,217	-25,775	-321,310	9,22E+165
200	-9,913	8,811	-14,082	3,20E+06	200	-330,406	-21,733	-320,123	7,56E+147
400	-2,039	22,552	-17,219	3,90E+05	400	-322,096	-7,172	-317,268	1,04E+103



Рис. 1. Микрофотография поверхности гранулы хлорида калия, полученной из циклонной пыли с калием кремнекислым (увеличение 1000X)

Fig. 1. Micrograph of the surface of the potassium chloride granules obtained from the cyclone dust with potassium silicate (increase 1000X)

Установлено, что на поверхности гранул, полученных со связующим калием кремнекислым (рис. 1), частицы ЦП (кубические и неправильной формы) плотно «склеены» между собой. В местах контакта частиц ЦП и на поверхности гранулы

видно образование большого количества кристаллов различной формы. При более высоком увеличении 40000X установлено, что данные образования имеют размер 100–200 нм. Кристаллы формируют между собой агломераты, заполняя шероховатости и неровные участки образующейся гранулы. При большем увеличении на поверхности гранулы видны нитеобразные кристаллы, которые характерны для диоксида кремния.

Из литературных данных известно, что для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями). Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т. к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония. В работе [22] автором предложен способ изучения разрушения пленки аминов, образующих сплошное покрытие, в присутствии связующих различного типа, с использованием электронной микроскопии. Для этого были приготовлены чистые растворы солянокислого амина (0,5 %), калия кремнекислого (10 %), которые затем нанесли тонким слоем на стеклянную поверхность и высушили при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученные образцы пленок анализировали с помощью электронной микроскопии (рис. 2, 3).

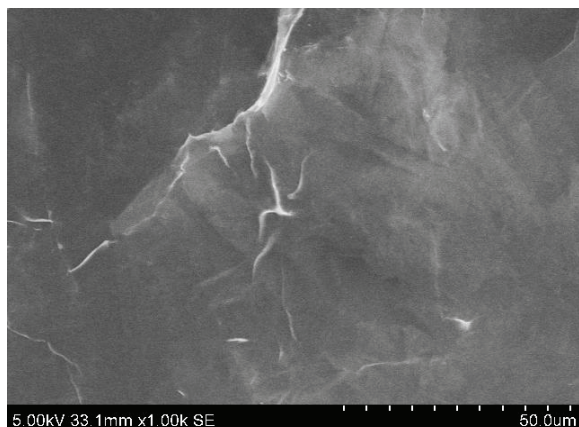


Рис. 2. Микрофотография пленки чистого солянокислого амина при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (СЭМ, увеличение 1000X)

Fig. 2. Micrograph of the film of pure amine hydrochloride at $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SEM, increase 1000X)

Поверхность пленки солянокислого амина (рис. 2) имеет ровное сплошное покрытие. При нанесении на поверхность солянокислого амина раствора калия кремнекислого (рис. 3) амины трансформируются в основную форму, при этом сплошная пленка амина разрушается, образуются глобулы, а в процессе высыхания происходит кристаллизация микрокристаллов связующего (калия кремнекислого) и продуктов его взаимодействия с примесями, присутствующими в циклонной пыли КС1.

На микрофотографии пленки амина, обработанного калием кремнекислым и высушенного при комнатных условиях, видно образование нитеобразных, пластинчатых и неправильной формы кри-

сталлов. Вероятно, данные кристаллы представляют собой смесь соединений MgSiO_3 , CaSiO_3 , FeSiO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 и т. д., что подтверждают результаты термодинамического анализа.



Рис. 3. Микрофотография пленки амина, обработанного калием кремнекислым при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (СЭМ, увеличение 3000X)

Fig. 3. Micrograph of the film of the amine-treated with potassium silicate at $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SEM, increase 3000X)

В результате взаимодействия солянокислых аминов со щелочной средой раствора калия кремнекислого солянокислые амины модифицируются в основную форму (реакция 8, табл. 1). Термодинамическая вероятность протекания этой реакции возрастает с увеличением температуры. В результате этого взаимодействия пленка амина разрушается, и поверхность аминированных частиц КС1 становится гидрофильной, приобретая агло-

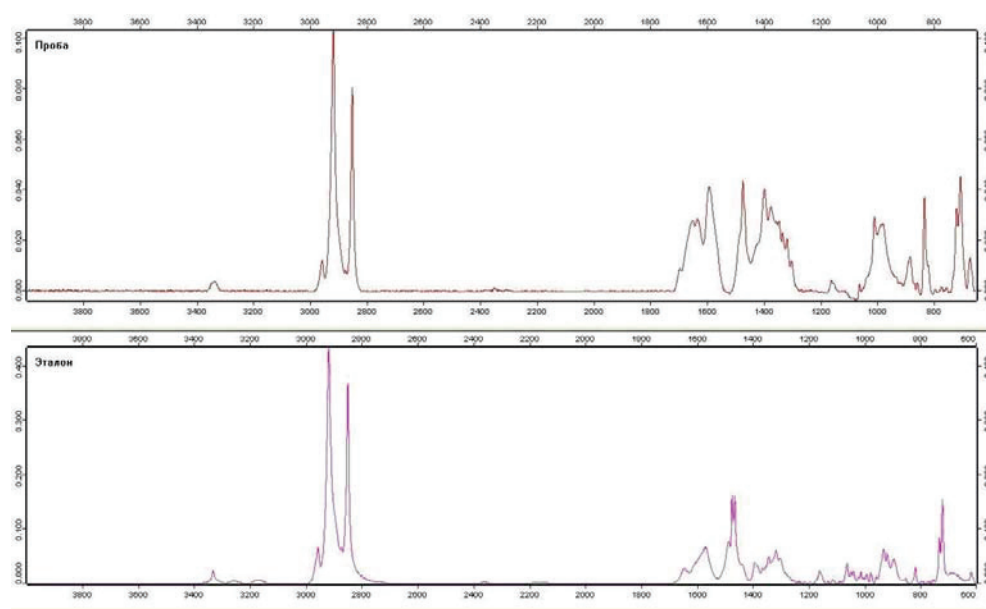


Рис. 4. ИК спектры поглощения октадециламина и гидрохлорида октадециламина, обработанного раствором калия кремнекислого; ось x – волновые числа, cm^{-1} ; ось y – единицы поглощения

Fig. 4. IR absorption spectra of octadecylamine and octadecylamine hydrochloride treated with a solution of potassium silicic acid; the X-axis is the wave numbers, cm^{-1} ; the Y-axis is the absorption unit

мерационную способность. Усиливается смачиваемость поверхности ЦП раствором связующего, что способствует формированию в местах контакта частиц пленки раствора, с последующим образованием кристаллических упрочняющих структур, формирующихся при испарении воды из пленки при повышенных температурах [11, 22].

Для доказательства протекания этого процесса были сняты ИК спектры чистых веществ: октадециламина; гидрохлорида октадециламина; калия кремнекислого и гидрохлорида октадециламина, обработанного раствором калия кремнекислого (рис. 4)

При анализе из спектра поглощения гидрохлорида октадециламина, обработанного раствором калия кремнекислого, вычитали спектр поглощения калия кремнекислого, затем результирующий спектр поглощения сравнивался со спектром октадециламина. Сравнение полос поглощения выше указанных образцов проводили на персональном компьютере с использованием программного пакета OPUS 7.0, что позволило установить, что обработка гидрохлорида октадециламина раствором калия кремнекислого приводит к переводу гидрохлорида октадециламина в основную форму, но реакция протекает не полностью, и часть октадециламина гидрохлорида остается в гидрофобной форме, оказывая отрицательное влияние на процесс гранулирования [11, 23–25].

При нанесении связующего происходит обволакивание частиц ЦП, и затем в процессе сушки происходит трансформация слабых жидкостных контактов сцепления между отдельными частицами циклонной пыли в грануле в прочные фазовые контакты, которые образуются в результате кристаллизации при испарении воды.

Оценка влияния продуктов взаимодействия на гранулы, полученные методом окатывания

Для оценки влияния продуктов взаимодействия на качество получаемых методом окатывания гранул КС1 проведены измерения товарных характеристик двух гранулятов [11, 26, 27]:

- 1) гранулят, полученный с использованием в качестве связующего воды с содержанием 12,0 % с массе исходной ЦП;
- 2) гранулят, полученный с использованием в качестве связующего 10 %-го водного раствора калия кремнекислого с содержанием 12,0 % к массе исходной ЦП.

Товарные характеристика гранулированного КС1, полученного с различными связующими, приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что гранулы, полученные при использовании в качестве связующего раствора калия кремнекислого, имеют значительно лучшие характеристики по сравнению с гранулятом, полученным с использованием воды. При этом более чем в два раза увеличивается статическая прочность гранул, на 20 % снижается коэффициент слеживаемости, на 9 % уменьшается

гигроскопичность продукта, на 40 % увеличивает продолжительность растворения.

Таблица 2. Товарные характеристика гранулированного КС1, полученного с различными связующими

Table 2. Commodity characteristics of granular КС1, obtained with different binders

Товарные характеристики гранулированного КС1 Commercial characteristics of granulated КС1	Гранулят, полученный с использованием в качестве связующего воды с содержанием 12,0 % с массе исходной ЦП The granulate obtained using as binder water with a content of 12,0 % with a weight of the original CP	Гранулят, полученный с использованием в качестве связующего 10 %-го водного раствора калия кремнекислого с содержанием 12,0 % с массе исходной ЦП The granulate obtained using a 10 % aqueous solution of potassium silicate with a content of 12,0 % as a binder with a weight of the initial CP
Продолжительность растворения без перемешивания, с Duration of dissolution without stirring, s	205	288
Гигроскопичность через 24 часа при влажности среды 80 %, % Hygroscopicity after 24 hours at a humidity of 80 %, %	0,123	0,113
Коэффициент слеживаемости, кг/см ² Coefficient of caking, kg/cm ²	1,8	1,5
Статическая прочность гранул, Н/гранула Static strength of granules, N/pellet	5,11±0,19	11,60±0,67

При использовании воды в качестве связующего на стадии смешивания наблюдается плохое смачивание ЦП водой, частичное растворение микрокристаллов ЦП и сглаживание поверхности гранулы. В ходе термодинамического анализа определили, что новые фазы и вещества не образуются. На стадии сушки гранул происходит кристаллизация растворенного КС1 на крупных частицах и агломератах. При этом за счет испарения влаги внутри и на поверхности гранулы формируются трещины и каверны, кристаллизуются частицы КС1, расположенные на определенном расстоянии друг от друга (такие частицы не способствуют образованию кристаллических мостиков). В связи с этим полученные гранулы имеют низкую прочность, что приводит к снижению качества гранулята и ухудшению товарных характеристик.

На основании данных сканирующей электронной микроскопии и термодинамического анализа установлено, что при внесении связующего калия кремнекислого на поверхности частиц КС1 ЦП и в

местах их контакта образуется смесь труднорастворимых соединений: $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$, $Fe(OH)_3$, и SiO_2 в виде микрокристаллов, которые являются центрами кристаллизации формируемых в процессе сушки солевых мостиков, способствующих упрочнению гранул. Кроме того, в результате образования труднорастворимых соединений происходит заравнивание мест контакта частиц КС1 ЦП. Подобное действие связующего и образование прочных труднорастворимых веществ ($MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$, $Fe(OH)_3$ и SiO_2) способствует образованию более прочных гранул, что подтверждено экспериментально, и получению продукта с лучшими товарными характеристиками.

Выводы

Изучено взаимодействие силикатного связующего (калия кремнекислого), используемого для гранулирования хлорида калия, с примесными компонентами циклонной пыли КС1. Установле-

но, что силикаты железа, кальция, магния, образующиеся при взаимодействии хлоридов соответствующих металлов с раствором калия кремнекислого, формируют дополнительные центры кристаллизации, которые приводят к дополнительному упрочнению гранул КС1, способствуют увеличению числа связей в объеме кристаллических мостиков КС1.

Проведена оценка влияния продуктов взаимодействия на гранулы, полученные методом окатывания при использовании в качестве связующих воды и раствора силикатного связующего. Доказано, что в результате подобного действия раствора калия кремнекислого и образования прочных труднорастворимых веществ ($MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $FeSiO_3$, $Fe(OH)_3$ и SiO_2) получаемый гранулированный КС1 имеет лучшие товарные характеристики, обладает более высокой прочностью, большей продолжительностью растворения, меньшим коэффициентом слеживаемости и гигроскопичностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы проектирования химических производств / В.И. Косинцев, А.И. Михайличенко Н.С., Крашенинникова В.М. Миrows, В.М. Сутягин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2010. – 371 с.
2. Гранулирование циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / О.А. Федотова, В.З. Пойлов, Э.Г. Сидельникова, М.В. Сыромятникова, А.В. Новоселов // Вестник Казанского Технологического университета. – 2011. – № 3. – С. 29–34.
3. Кузьминых К.Г., Пойлов В.З. Формирование гранулометрического состава хлорида калия в результате температурно-циклонной обработки пылевидных фракций // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 5. – С. 7–15.
4. Improved method of manufacturing an agglomerated potassium chloride fertilizer: пат. США № 2107702; заявл. 21.09.1934; опубл. 08.02.1938. – 2 с.
5. Coating composition, granules coated with same, and method of reducing dust generation: пат. Канада № 2114194; заявл. 25.01.1994; опубл. 22.11.2005. – 4 с.
6. Procedure for dust control in granulated materials: пат. Канада № 2017886; заявл. 30.05.1990; опубл. 15.04.1992. – 3 с.
7. Sherrington P.J., Oliver R. Granulation. – London: Heyden, 1981. – 182 p.
8. Способ получения гранулированного калийного удобрения: пат. Рос. Федерация № 2357943; заявл. 18.06.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 36. – 7 с.
9. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2. URL: http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf (дата обращения 05.10.2017).
10. Модифицированное связующее на основе новолачных и резольных смол и способ его изготовления: пат. Рос. Федерация № 2616294; заявл. 05.10.2015; опубл. 14.04.2017, Бюл. № 11. – 10 с.
11. Черепанова М.В. Технология гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания: дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2013. – 187 с.
12. Kudryavtsev P.G. Alkoxides of chemical elements – promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries // Scientific Israel – Technological Advantages. – 2014. – V. 16. – № 2. – P. 147–170.
13. Черепанова М.В., Хасанова А.Р. Оптимизация сушки гранул хлорида калия, полученных путем агломерационного гранулирования циклонной пыли методом окатывания // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2013. – № 2 (16). – С. 39–49.
14. Черепанова М.В., Пойлов В.З., Потапов И.С. Особенности процесса агломерации хлорида калия в кипящем слое // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 3-2. – С. 452–456.
15. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
16. Kulkarni M.M., Bandyopadhyaya R., Bhattacharya B., Sharma A. Microstructural and mechanical properties of silica-PEPEG polymer composite xerogels // Acta Materialia. – 2006. – № 54. – С. 5231–5240.
17. Sastry K.V.S., Fuerstenau D.W. Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization // Powder Technology. – 1973. – № 7. – P. 97–105.
18. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2001. – 743 с.
19. Figovsky O., Beilin D. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2009. – V. 3. – № 2. – P. 97–101.
20. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides / P.G. Kudryavtsev, O.B. Kavalerova, I.L. Kazakova, V.V. Volkhin, A.I. Koltakov // Glass and ceramics from gels: Proc. of the 6th International Workshop. – Spain, 1991. – С. 87–96.
21. Paul J., Shesky R., Colin K. New foam binder technology from Dow improves granulation process // Pharmaceutical Canada. – 2006. – № 6. – P. 19–22.
22. Федотова О.А. Разработка технологии получения гранулированных НРК-удобрений методом окатывания на основе сульфата аммония и хлорида калия, содержащего примеси фоторегентов: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2012. – 127 с.
23. Способ определения смачиваемости мелкодисперсных порошков: пат. Рос. Федерация № 2522805; заявл. 18.02.2013; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. – 16 с.
24. Федотова О.А., Черепанова М.В., Пойлов В.З. Исследование процесса смачиваемости порошка КС1, содержащего примеси флоторегента // Вестник ПНИПУ. – 2012. – № 13. – С. 16–21.
25. Gluba T. The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation // Powder Technology. – 2003. – № 130. – С. 219–224.

26. Андреева Н.К. Повышение качества калийных удобрений на основе улучшения физико-химических свойств исходного продукта // Горный журнал. – 2016. – № 4. – С. 76–79.
27. Шеркузиев Д.Ш. Изучение физико-химических и товарных свойств азотнофосфорнокальций содержащих удобрений // Наука и современность. – 2015. – № 4 (6). – С. 92–97.

Поступила 18.08.2017 г.

Информация об авторах

Черепанова М.В., кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Химико-технологического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Пойлов В.З., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Химико-технологического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 661.832.321

INTERACTION OF A POTASSIUM SILICATE BINDER WITH IMPURITY COMPONENTS DURING FORMATION OF KC1 GRANULES BY THE PELLETIZING METHOD

Mariya V. Cherepanova¹,
syromyatnikova.maria@yandex.ru

Vladimir Z. Poilov¹,
vladimirpoilov@mail.ru

¹ Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russia.

The relevance of the work is caused by the significant impact of impurities in the cyclonic dust of potassium chloride on the quality of the granulated KC1 obtained by the method of treating the pellets, as well as by the necessity to assess the products of interaction of silicate binder (potassium silicic) with impurity components.

The main aim of the research is to study the interaction of a silicate binder (potassium silicate) used for granulating potassium chloride with impurity components of cyclone dust KC1 and to evaluate the effect of interaction products on pellet characteristics obtained by pelletizing.

The methods used in the study: the method of scanning electron microscopy, which is the main source of information about the state of the surface of the object; method of thermodynamic analysis, which allows determining the probability of reactions and the possibility of formation of new phases on KC1 granules; the method of qualitative analysis on the Bruker TENSOR 27 IR Fourier spectrometer with application of the «ATR Miracle» attachment used to prove the progress of transfer of octadecylamine hydrochloride to the base form, when it is treated with a solution of silicate binder (potassium silicate).

The results. The authors have determined the products of interaction of potassium silicate with impurity components: calcium, magnesium, iron chloride, amine hydrochloric acid, present in the cyclonic dust of flotation potassium chloride at formation of KC1 granules by the pelletizing method. The effect of the interaction products on the granules obtained by the pelletizing method was estimated. With the help of electron-scanning microscopy, it is established that when ammonium chloride solution is applied to the surface of a hydrochloric amine solution, the amines are transformed into the basic form, while the continuous amine film is destroyed, globules are formed, and during crystallization the microcrystals of the binder (potassium silicic acid) crystallize. It was proved that the treatment of octadecylamine hydrochloride with a solution of potassium silicic acid leads to the transfer of octadecylamine hydrochloride to the base form, but the reaction is not complete and a part of the octadecylamine hydrochloride remains in the hydrophobic form, adversely affecting the granulation.

Key words:

Cyclone dust, potassium chloride, granule, pelletizing method, thermodynamic analysis, electron microscopy.

REFERENCES

- Kosintsev V.I., Mikhaylichenko A.I., Krashennnikova N.S., Mironov V.M., Sutyagin V.M. *Osnovy proektirovaniya khimicheskikh proizvodstv* [Basics of designing chemical production]. Moscow, Akademiya, 2010. 371 p.
- Fedotova O.A., Poylov V.Z., Sidelnikova E.G., Syromyatnikova M.V., Novoselov A.V. Granulation of the cyclone dust of potassium chloride by the rolling method. *Bulletin of the Technological University*, 2011, no. 3, pp. 29–34. In Rus.
- Kuzminykh K.G., Poilov V.Z. Formation of granulometric composition of potassium chloride as a result of temperature-cyclone treatment of pulverized fractions. *Chemical Industry today*, 2015, no. 5, pp. 7–15. In Rus.
- Haase K., Werth H., Probst H. *Improved method of manufacturing an agglomerated potassium chloride fertilizer*. Patent USA, no. 2107702, 1938.
- George B.L., Babirad S.A., Penny D.H. *Coating composition, granules coated with same, and method of reducing dust generation*. Patent Canada, no. 2114194, 2005.
- Singewald I.O. *Procedure for dust control in granulated materials*. Patent Canada, no. 2017886, 1992.
- Sherrington P.J., Oliver R. *Granulation*. London, Heyden, 1981. 182 p.
- Krutko N.P., Shevchuk V.V., Zhdanovich I.B., Rudakovskaya T.G., Vorobeva E.V., Cherednichenko D.V., Kirienko V.M., Lyubushchenko A.D., Varava M.M. *Sposob polucheniya granulirovannogo kaliynogo udobreniya* [Method for preparing granular potassium fertilizer]. Patent RF, no. 2357943, 2009.
- Figovskii O.L., Kudriavtsev P.G. Zhidkoe steklo i vodnye rastvory silikatov, kak perspektivnaya osnova tekhnologicheskikh protsessov polucheniya novykh nanokompozitsionnykh materialov [Liquid silica glass and aqueous solutions of silicates as perspective basis of technological processes of receiving new nanocomposites]. *Inzhenerny vestnik Dona*, 2014, no. 2. Available at: http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf (accessed 5 October 2017).
- Bulgakov B.A., Malakho A.P., Avdeev V.V., Garadzha N.V., Rogozin A.D. *Modifitsirovannoe svyazuyushchee na osnove novolachnykh i rezolnykh smol i sposob ego izgotovleniya* [Modified binder based on novolac and resole resins and the method of its production]. Patent RF, no. 2616294, 2017.
- Cherepanova M.V. *Tekhnologiya granulirovaniya tsiklonnoy pyli khlorida kaliya metodom okatyvaniya*. Dis. Kand. nauk [Technology of granulation of cyclone dust of potassium chloride by the method of pelletizing. Cand. Diss.]. St. Petersburg, 2013. 187 p.
- Kudryavtsev P.G. Alkoxides of chemical elements – promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries. *Scientific Israel – Technological Advantages*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 147–170.
- Cherepanova M.V., Khasanova A.R. Optimization of drying of potassium chloride granules obtained by agglomeration granulation of cyclone dust by the rolling method. *Bulletin of the Perm national research polytechnic university*, 2013, no. 2 (16), pp. 39–49. In Rus.
- Cherepanova M.V., Poilov V.Z., Potapov I.S. Peculiarities of the process of agglomeration of potassium chloride in the fluidized

- bed. *Fundamentalnye issledovaniia*, 2012, no. 3–2, pp. 452–456. In Rus.
15. Korneev V.I., Danilov V.V. *Rastvorimoe i zhidkoe* [Soluble and liquid]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 1996. 216 p.
 16. Kulkarni M.M., Bandyopadhyaya R., Bhattacharya B., Sharma A. Microstructural and mechanical properties of silica-PEPEG polymer composite xerogels. *Acta Materialia*, 2006, no. 54, pp. 5231–5240.
 17. Sastry K.V.S., Fuerstenau D.W. Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization. *Powder Technology*, 1973, no. 7, pp. 97–105.
 18. Akhmetov N.S. *Obshechaya i neorganicheskaya khimiia* [General and Inorganic Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2001. 743 p.
 19. Figovsky O., Beilin D. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 97–101.
 20. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Volkhin V.V., Koltakov A.I. Preparation and stabilization of colloidal solutions of metal oxides. *Proc. of the 6th International Workshop Glass and ceramics from gels*. Spain, 1991. pp. 87–96.
 21. Paul J., Shesky R., Colin K. New foam binder technology from Dow improves granulation process. *Pharmaceutical Canada*, 2006, no. 6, pp. 19–22.
 22. Fedotova O.A. *Razrabotka tekhnologii polucheniya granulirovannykh NPK-udobreniy metodom okatyvaniya na osnove sulfata ammoniya i khlorida kaliya, sodержashchego primesi fotoreagentov*. Dis. Kand. nauk [Development of technology for preparing granular NPK-fertilizers by pelletizing on the basis of ammonium sulfate and potassium chloride containing impurities of photoreagents. Cand. Diss.]. Perm, 2012. 127 p.
 23. Arkhipov V.A., Zmanovsky S.V., Paleev D.Yu., Patravok Yu.F., Usanina A.S. Sposob opredeleniya smachivaemosti melkodispersnykh poroshkov [Method for determining the wettability of fine powders]. Patent RF, no. 2522805, 2013.
 24. Fedotova O.A., Cherepanov M.V., Poilov V.Z. Investigation of the process of wettability of KC1 powder containing flotation agent impurities. *Bulletin of the Perm national research polytechnic university*, 2012, no. 13, pp. 16–21. In Rus.
 25. Gluba T. The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation. *Powder Technology*, 2003, no. 130, pp. 219–224.
 26. Andreeva N.K. Improving the quality of potassium fertilizers on the basis of improving the chemical properties of the initial product. *Gornyj zhurnal*, 2016, no. 4, pp. 76–79.
 27. Sherkuziev D.Sh. Upgrading of potash fertilizers on the basis of improvement of physical and chemical properties of an initial product. *The Mountain magazine*, 2015, no. 4 (6), pp. 92–97. In Rus.

Received: 18 August 2018.

Information about the authors

Mariya V. Cherepanova, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

Vladimir Z. Poilov, Dr. Sc., professor, head of the department, Perm National Research Polytechnic University.