

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.832 : 631.8(075.8)

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-288-298>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

В. В. Шевчук, Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, Н. П. Крутько, А. Д. Маркин

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО И ГРАНУЛИРОВАННОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ

Аннотация. Рассмотрены причины, оказывающие отрицательное влияние на свойства минеральных удобрений на основе хлорида калия, и исследованы пути их устранения. Установлены закономерности влияния модификаторов неорганической и органической природы на физико-химические и механические свойства мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия. На основании полученных данных разработаны технологии получения калийных удобрений с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: хлорид калия, технология кондиционирования, мелкодисперсный, гранулы, неорганические и органические модификаторы

Для цитирования. Разработка технологий кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019 – Т. 55, №3. С. 288–298. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-288-298>

In memory of Corresponding member of the NAS of Belarus F. F. Mozheiko

V. V. Shevchuk, L. V. Dikhtievskaya, L. F. Shlomina N. P. Krutko, A. D. Markin

Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

DEVELOPMENT OF CONDITIONING TECHNOLOGIES OF FINE-DISPERSED AND GRANULAR POTASSIUM CHLORIDE

Abstract. The factors of negative influence on properties of mineral fertilizers based on potassium chloride have been discussed and ways of their elimination have been investigated. The regularities of the influence of inorganic and organic modifiers on physico-chemical and mechanical properties of fine-dispersed and granular potassium chloride have been established. Technologies of producing potassium fertilizers with improved properties have been developed on the basis of the obtained data.

Keywords: potassium chloride, conditioning technology, fine-dispersed, granules, inorganic and organic modifiers

For citation. Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Krutko N. P., Markin A. D. Development of conditioning technologies of fine-dispersed and granular potassium chloride. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 288–298 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-288-298>

Введение. Калийные удобрения на основе хлорида калия, являясь по своей химической природе гидрофильными веществами, при хранении в условиях повышенной влажности и температуры поглощают значительные количества влаги, что приводит к существенным изменениям их физико-химических и потребительских свойств, вплоть до полной непригодности к практическому использованию в агрохимии. В связи с повышением конкуренции на рынках сбыта проблема улучшения качества удобрений имеет исключительное значение. Разработка технических решений по улучшению качества мелкодисперсных и гранулированных форм калийных удобрений Старобинского месторождения осложнена рядом химических особенностей исходного сырья и существующей технологией его переработки.

Цель работы – разработка и оптимизация реагентных режимов кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия производства ОАО «Беларуськалий» с использованием модификаторов неорганической и органической природы для получения калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовали образцы мелкокристаллического (галургического), мелкозернистого (флотационного), гранулированного КСІ производства ОАО «Беларуськалий».

Оценку качества калийных удобрений проводили путем комплексного исследования их основных физико-химических и механических свойств [1, 2]. Поглощение влаги и гигроскопические параметры определяли «эксикаторным» методом при различных влажностях воздуха [1]. Степень гидрофобизации поверхности удобрения рассчитывали по увеличению массы поглощенной влаги исходным и модифицированным образцом. Определения индукционного периода растворения КСІ проводили кондуктометрическим методом. Пористость гранул определяли по разработанной в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси методике, включающей измерение истинной и кажущейся плотности гранул пикнометрическим методом [3]. Слеживаемость оценивали по стандартной методике (ГОСТ 21560.4–76) по величине раздавливающего усилия на брикет удобрения, предварительно увлажненного водой до определенной влажности и выдержанного в пресс-формах при давлении 1,6 кгс/см² и температуре 60 °С в течение определенного времени. Уплотняемость определяли путем просеивания образца, разрушенного при изучении слеживаемости на сите с величиной отверстий 1,6 мм. За величину уплотняемости принимали массовый процент продукта, оставшегося на сите. Текучесть (сыпучесть) определяли по методу Меринга путем измерения времени истечения определенной навески (100 г) из стеклянной воронки диаметром 10 см с выпускным отверстием 1,5 см. Определение пылимости удобрения проводили в стеклянной колонке высотой 35 см путем создания воздухом псевдооживленного кипящего слоя высотой 10 см с одновременным улавливанием пыли матерчатый фильтром. Использовали также упрощенный метод оценки пылимости: по содержанию фракции –0,1 мм в продукте. Разрушаемость определяли по содержанию разрушенных гранул (мас.% фракции –0,5 мм) после вибрационного и ударного воздействия на гранулы фракции –4+2 мм при влажности их 0,2 % в вибромельнице в течение 30 мин. Определение статической прочности гранул проводили с помощью прибора ИПГ-1М, предназначенного для определения силы, необходимой для раздавливания гранулы.

Неорганические модификаторы. Калийные руды Старобинского месторождения содержат высокогигроскопичные примеси хлоридов кальция и магния. Показано [4–6], что гигроскопическая точка хлорида кальция (марки ч.) составляет 12 %, а хлорида магния (марки ч.) – 32 %. Такие низкие значения указывают на их способность существенно снижать гигроскопическую точку хлорида калия и ускорять процесс поглощения атмосферной влаги при более низких значениях относительной влажности воздуха. Это значительно ниже гигроскопической точки химически чистого КСІ (без примесей хлоридов кальция и магния), которая при нулевой и 2%-ной влажности составляет соответственно 86 и 74 %. Кроме того, хлориды кальция и магния, характеризующиеся высокой растворимостью, накапливаются в оборотных растворах в процессе обогащения руды и при сушке хлорида калия перед его прессованием концентрируются на поверхности прессуемых зерен.

В связи с вышеизложенным целесообразно максимально уменьшить содержание хлоридов кальция и магния в питании грануляции либо их выщелачиванием, что сопровождается потерями хлорида калия, или трансформацией в малорастворимые и менее гигроскопичные соединения. Основными критериями выбора неорганического модификатора являются: его высокая растворимость в воде, способность образовывать нерастворимые или слабо растворимые негигроскопичные соли кальция и магния; избыток неорганического модификатора не должен оказывать отрицательного влияния на физико-химические и механические свойства удобрения. В качестве модификаторов хлорида калия по технологическим критериям, экономическим и экологическим факторам были выбраны следующие неорганические соединения: карбонат натрия (кальцинированная сода), сульфат натрия, смесь карбоната и сульфата натрия. Неорганические модификаторы могут вводиться как в питание грануляции, так и на стадии облагораживания гранул. Модификация поверхности хлорида калия проводилась путем обработки его водными растворами указанных неорганических реагентов с последующей сушкой при 100 °С. С использованием рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа идентифицированы продукты взаимодействия хлоридов кальция и магния с карбонатом и сульфатом натрия в присутствии хлорида

калия: хлорид кальция превращается в карбонат и сульфат кальция, а хлорид магния – в основные карбонаты и сульфаты магния различного состава – $Mg_n(OH)_m(CO_3)_k \cdot Mg(OH)_m(SO_4)_n \cdot nH_2O$. Полученные продукты в большинстве своем характеризуются низкой гигроскопичностью (к примеру, гигроскопическая точка карбоната кальция составляет 93 %) и слабой растворимостью в воде.

В табл. 1 представлены результаты влияния удельного расхода исследованных неорганических модификаторов на поглощение влаги и степень гидрофобизации поверхности мелкокристаллического KCl. Как видно, обработка неорганическими модификаторами обеспечивает снижение влагопоглощения и повышение степени гидрофобизации поверхности хлорида калия. Наибольший гидрофобизирующий эффект наблюдается при удельных расходах модификаторов, соответствующих стехиометрии по отношению к хлоридам кальция и магния. Избыток карбоната натрия приводит к некоторому повышению влагопоглощения, а избыток сульфата и смеси карбоната и сульфата натрия практически не оказывает отрицательного влияния на влагостойкость KCl во влажной атмосфере. Такое действие связано с устойчивостью кристаллогидратов, образуемых карбонатом натрия при температуре ниже 30 °С. Кристаллогидрат сульфата натрия

Таблица 1. Влияние неорганических модификаторов на поглощение влаги (W) и степень гидрофобизации (H) мелкокристаллического хлорида калия (содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} составляет 0,016 и 0,09 мас.%, относительная влажность воздуха – 80 %, $T = 20$ °С, $\tau = 24$ ч)

Table 1. The influence of inorganic modifiers on moisture absorption (W) and degree of hydrophobization (H) of fine-crystalline potassium chloride (contents of Ca^{2+} и Mg^{2+} – 0.016 and 0.09 mas.%, relative air humidity – 80 %, $T = 20$ °С, $\tau = 24$ hours)

Удельный расход модификатора, г/т KCl	Влагопоглощение (W , г H_2O /100 г KCl) и степень гидрофобизации (H , %) хлорида калия, обработанного модификатором					
	карбонат натрия		сульфат натрия		смесь карбоната и сульфата натрия (1:2)	
	W	H	W	H	H	W
0	0,098	0	0,098	0	0,098	0
200	0,076	22	0,083	16	0,074	24
500	0,056	43	0,070	29	0,063	36
700	0,040	60	0,067	32	0,042	57
900	0,037	62	0,066	33	0,038	61
1200	0,049	50	0,067	32	0,039	60
1500	0,058	41	0,067	32	0,039	60

Таблица 2. Влияние неорганических модификаторов на гигроскопические параметры мелкокристаллического хлорида калия

Table 2. The influence of inorganic modifiers on hygroscopic parameters of fine-crystalline potassium chloride

Модификатор	Гигроскопические параметры		
	h , %	$Q(100\%)$, г/ч	K
–	74,9	0,024	0,0010
Na_2SO_4	76,6	0,024	0,0010
Na_2CO_3	80,3	0,021	0,0011
смесь $Na_2SO_4 : Na_2CO_3$ (2:1)	79,4	0,017	0,0008

в растворах хлорида калия устойчив при температуре ниже 17 °С, при которой заторможены процессы диффузии и абсорбции влаги.

В табл. 2 представлены гигроскопические параметры (гигроскопическая точка, h , %; поглощение влаги при 100%-ной влажности, Q , г/ч; коэффициент поглощения, K) мелкокристаллического хлорида калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния, после обработки его исследованными неорганическими модификаторами при удельных расходах, соответствующих стехиометрии по отношению к хлоридам кальция и магния. Как видно, исследованные неорганические модификаторы привели в большей или меньшей степени к повышению гигроскопической точки хлорида калия. Наибольшее снижение значений Q и K достигается при использовании смеси сульфата и карбоната натрия.

Таким образом, из всех исследованных модификаторов наиболее эффективна смесь сульфата и карбоната натрия, так как она, с одной стороны, обеспечивает наибольшее снижение гигроскопичности хлорида калия, а с другой – не оказывает отрицательного влияния при ее избытке. Высокое гидрофобизирующее действие обеспечивает главным образом карбонат натрия, благодаря переводу хлоридов кальция и магния в практически нерастворимую карбонатную форму, а сульфат натрия обеспечивает значительное упрочнение гранул, благодаря переводу хлоридов кальция и магния в сульфатную форму.

При обработке гранул хлорида калия неорганическими модификаторами на стадии их облагораживания оптимальный расход неорганических модификаторов снижается ~ в 5 раз. Поскольку на физико-химические

свойства гранул наиболее существенное влияние оказывает поверхностный слой гранул толщиной 0,2 мм, то для расчета оптимального удельного расхода неорганических модификаторов при облагораживании принималось содержание хлоридов магния и кальция в этом поверхностном слое, т.е. в 5 раз меньше по сравнению с содержанием во всем объеме гранул. В табл. 3 представлены результаты влияния сульфата и карбоната натрия, а также их смеси при соотношении 2:1, вводимых на стадии облагораживания, на физико-химические и механические свойства гранул флотационного и галургического хлорида калия. Как видно, модифицирование гранул КСl исследованными неорганическими солями обеспечивает повышение влагостойкости и прочности гранул и снижение их слеживаемости и разрушаемости. Защитный слой, образованный полученными малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами магния и кальция, заметно уменьшает скорость растворения гранул КСl в воде, что проявляется в увеличении индукционного периода их растворения. Так, если индукционный период растворения исходных флотационных гранул составляет 6 с, то после кондиционирования их исследованными неорганическими модификаторами он увеличился до 20–26 с. Аналогичная картина наблюдается и для гранул галургического хлорида калия. Следует отметить, что модифицирование исследованными неорганическими солями позволяет более эффективно защищать гранулы хлорида калия при хранении их при повышенных температурах и высокой относительной влажности воздуха. Это обусловлено частичной закупоркой поверхностных пор гранул образовавшимися малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами кальция и магния, в результате чего тормозится диффузия молекул воды в объем гранул. Общая пористость модифицированных гранул флотационного хлорида калия снижается до 4,8–5,0 %, против 5,5 % для исходных; галургического – до 2,6–3,0 %, против 3,4 % для исходных. Сравнение действия исследованных модификаторов показывает, что кальцинированная сода приводит к самой высокой степени гидрофобизации поверхности гранул, однако существует опасность ее передозировки и неравномерного распределения, что влечет за собой снижение влагостойкости гранул. Кроме того, следует иметь в виду, что карбонат натрия, как соль сильного основания и слабой кислоты, в водной среде подвержен гидролизу, приводящему к образованию углекислого газа, что отрицательно сказывается на прочности гранул, способствуя их разрушаемости. Сульфат натрия по сравнению с карбонатом натрия оказывает более слабое гидрофобизирующее действие, обеспечивает большее упрочнение гранул и более низкую их разрушаемость, что в итоге при дальнейшем кондиционировании гранул антислеживателем приводит к снижению расхода последнего. Однако избыток или неравномерное распределение сульфата натрия на поверхности частиц КСl не оказывает отрицательного влияния на указанные свойства. Кроме того, он имеет более низкую стоимость по сравнению с кальцинированной содой. При использовании совместных растворов

Т а б л и ц а 3. Влияние неорганических модификаторов при их оптимальных расходах на свойства гранул хлорида калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния

Table 3. The influence of inorganic modifiers at their optimal consumption on the properties of potassium chloride granules containing impurities of calcium and magnesium chlorides

Модификатор	Влагопоглощение, %	Статическая прочность, кгс/гранулу	Разрушаемость гранул, %	Слеживаемость, кгс/см ²	Индукционный период растворения, с	Общая пористость, %
Гранулы флотационного хлорида калия						
–	0,055	6,0	1,2	2,2	6	5,5
Na ₂ SO ₄	0,040	6,8	0,8	1,7	20	4,9
Na ₂ CO ₃	0,036	6,6	0,9	1,9	22	5,0
смесь Na ₂ SO ₄ + Na ₂ CO ₃	0,038	7,0	0,7	1,5	26	4,8
Гранулы галургического хлорида калия						
–	0,103	4,0	0,9	3,5	3	3,4
Na ₂ SO ₄	0,072	4,6	0,6	3,2	18	3,0
Na ₂ CO ₃	0,060	4,4	0,7	3,1	16	2,8
смесь Na ₂ SO ₄ + Na ₂ CO ₃	0,062	4,7	0,5	2,9	20	2,6

сульфата и карбоната натрия недостатки, присущие каждому из модификаторов, нивелируются и создаются наиболее благоприятные условия для сохранности гранул хлорида калия.

Таким образом, установлено, что использование неорганических солей, таких как карбонат натрия, сульфат натрия и их смеси в качестве модификаторов гранул хлорида калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния, позволяет изменить природу его поверхности, уменьшив ее гидрофильность и обеспечивая тем самым повышение влагостойкости, прочности гранул и снижение их пористости, разрушаемости и слеживаемости [7–9].

В качестве неорганических модификаторов могут служить сульфаты биогенных металлов, которые, с одной стороны, обогащают хлорид калия микроэлементами, а с другой – способствуют упрочнению гранул и снижению их слеживаемости (табл. 4, 5). Как видно, обработка гранул KCl водными растворами сульфатов металлов приводит к повышению влагопоглощения. Наиболее интенсивная скорость влагопоглощения характерна для гранул, модифицированных сульфатом цинка. Сульфат меди приводит к относительно небольшому повышению влагопоглощения на фоне исходных гранул. Однако при этом прочность модифицированных гранул в увлажненном состоянии выше прочности исходных гранул. Кроме того, наблюдается значительное снижение слеживаемости модифицированного KCl. Так, в случае сульфата марганца наблюдается снижение слеживаемости гранул на 74 %. Обогащенные микродобавками гранулы через 8 сут выдержки их во влажной атмосфере, поглотив значительное количество влаги, не потеряли способности к сыпучести.

В табл. 5 представлены свойства гранул KCl, облагороженных модифицирующими составами с различным набором микродобавок. Нанесение исследуемых составов на поверхность гранул способствует увеличению поглощения ими влаги из воздуха, но при этом наблюдает-

Т а б л и ц а 4. Влияние сульфатов цинка, марганца и меди (расход по металлу – 3,3 кг/т KCl) на свойства гранулированного флотационного хлорида калия

Table 4. The influence of zinc, manganese and copper sulfates (consumption by the metal – 3.3 kg/t KCl) on the properties of granulated flotation potassium chloride

Сульфат металла	Влагопоглощение, г H ₂ O/100 г KCl ($W_{\text{воздуха}}=80\%$ и $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)			Слеживаемость		Прочность единичных гранул, кгс/гранулу	
	1 сут	4 сут	8 сут	кгс/см ²	%	сухих	8 сут влагопоглощения
–	0,12	0,32	0,49	2,3	100	6,7	2,6
ZnSO ₄	0,39	0,91	1,24	1,3	56	6,9	3,3
MnSO ₄	0,26	0,71	1,05	0,6	26	7,0	3,5
CuSO ₄	0,14	0,46	0,69	0,8	35	6,8	3,1

Т а б л и ц а 5. Влияние различных составов биогенных металлов на свойства гранул флотационного хлорида калия

Table 5. The influence of various compositions of biogenic metals on the properties of granulated flotation potassium chloride

Компоненты и их содержание в составе, кг/т KCl	Влагопоглощение, г H ₂ O/100 г KCl ($W_{\text{воздуха}}=80\%$ и $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)		Слеживаемость		Прочность гранул, кгс/гранулу		Разрушаемость по фракциям (мм), мас.%		
	1 сут	7 сут	кг/см ²	%	сухих	7 сут влагопоглощения	+2	–2+1	–1+0
–	0,12	0,44	2,3	100	6,7	2,7	94,1	4,2	1,7
Mn – 1,48, Cu – 1,48	0,25	0,86	0,9	39	6,7	3,6	99,5	0,4	0,1
Zn – 2,96, Mn – 0,7, Cu – 0,5	0,44	1,58	1,0	43	6,9	3,7	98,8	1,0	0,2
Mn – 2,9, Cu – 2,9	0,28	0,94	0,8	35	6,8	3,7	99,6	0,3	0,1
Mn – 1,8, Zn – 1,8	0,38	1,22	0,9	39	6,8	3,6	99,1	0,8	0,1
Mn – 2,00, Cu – 1,00	0,31	1,13	0,7	30	6,8	3,7	99,5	0,4	0,1
Mn – 2,4, Zn – 1,66, Cu – 0,06	0,41	1,10	0,6	26	6,8	3,7	99,9	0	0,1

ся меньшее снижение прочности, слеживаемости и разрушаемости модифицированных гранул в увлажненном состоянии в сравнении с исходными. Так, после разрушения слежавшихся брикетов содержание некондиционной фракции –2 мм составляет для исходных гранул 5,9 % (4,2 % фр. –2+1 мм и 1,7 % фр. –1 мм), в то же время для гранул, обогащенных микродобавками, содержание фр. –2 мм снижается в среднем до ~ 0,5 %, в которой пылевидная фракция (–1 мм) составляет всего 0,1–0,2 %. По всей видимости, сульфаты металлов, склонные к образованию кристаллогидратов, адсорбируясь на поверхности гранул КСl, поглощают и удерживают влагу, препятствуя диффузии ее вглубь гранулы. Этим определяется повышенная гигроскопичность, а также более высокая прочность и более низкая разрушаемость гранул, обогащенных микродобавками. Снижение слеживаемости гранул, модифицированных сульфатами, обусловлено тем, что сульфаты металлов блокируют активные центры поверхности гранул. Кроме того, сульфаты металлов образуют на поверхности водно-солевые комплексы, достаточно крупные и в связи с этим малоподвижные. Указанные причины в соответствии с диффузионной теорией слеживаемости [2] приводят к снижению слеживаемости гранул КСl, обогащенных микродобавками. Следует отметить, что гранулы с нанесенными на их поверхность солями биогенных металлов, несмотря на то что поглощают из воздуха больше влаги, чем исходные, не теряют способности к сыпучести.

Таким образом, проведенные исследования влияния облагораживания гранул КСl водными растворами сульфатов биогенных металлов показали, что нанесение их на поверхность гранул обеспечивает значительное снижение их слеживаемости и разрушаемости при одновременном увеличении влагопоглощения.

Органические модификаторы. При хранении во влажной атмосфере и при повышенных температурах модифицирования гранул неорганическими солями недостаточно. Необходима дополнительная их защита с использованием гидрофобных покрытий на основе апольярных соединений и поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих интенсивность поглощения атмосферной влаги, слеживаемость, разрушаемость и пылимость гранул хлорида калия.

Наиболее эффективными антислеживателями хлорида калия являются высшие алифатические амины и их соли. Однако следует иметь в виду, что в присутствии влаги амины, обладающие ярко выраженными поверхностно-активными свойствами на различных границах раздела фаз (рис. 1), способствуют понижению прочности гранул и повышению их разрушаемости (рис. 2)

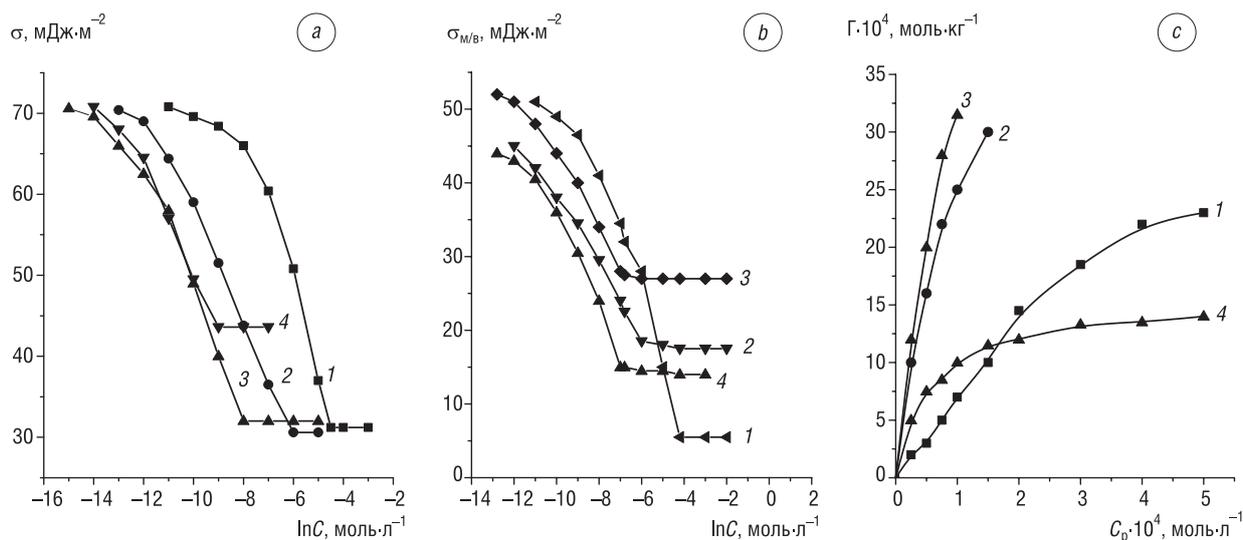


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (a, b) и адсорбции (c) уксуснокислых аминов на границе раздела их водных растворов с воздухом (a), додеканом (b) и кристаллами КСl: 1 – C₁₂H₂₅NH₂ · CH₃COOH, 2 – C₁₄H₂₉NH₂ · CH₃COOH, 3 – C₁₆H₃₃NH₂ · CH₃COOH, 4 – C₁₈H₃₇NH₂ · CH₃COOH

Fig. 1. Isotherms of surface tension (a, b) and adsorption (c) of acetic amines at the interface of their water solutions with air (a), dodecane (b) and KCl crystals: 1 – C₁₂H₂₅NH₂ · CH₃COOH, 2 – C₁₄H₂₉NH₂ · CH₃COOH, 3 – C₁₆H₃₃NH₂ · CH₃COOH, 4 – C₁₈H₃₇NH₂ · CH₃COOH

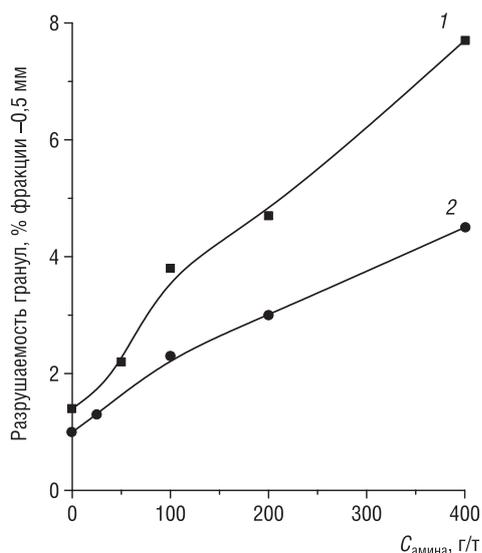


Рис. 2. Влияние расхода амина на разрушаемость гранул флотационного KCl: 1 – исходного, 2 – модифицированного кальцинированной содой (влажность гранул – 0,2 %)

Fig. 2. The influence of amine consumption on the crushability of granules of flotation KCl: 1 – initial, 2 – modified by calcinated soda (granule moisture – 0.2 %)

[10, 11]. В связи с этим в промышленных условиях следует оптимизировать расход поверхностно-активного модификатора-антислеживателя таким образом, чтобы обеспечить достаточное снижение слеживаемости и минимальное разрушение гранул хлорида калия. Проведенными исследованиями установлено, что в качестве гидрофобных покрытий эффективны составы на основе нефтепродуктов отечественного производства и высших алифатических аминов [12–14]. В качестве аполярных соединений используются нефтепродукты отечественного производства ОАО «Нафтан», Мозырский НПЗ: вакуумный газойль (ТУ 38.1011304–90), экстракт нефтяной (ТУ РБ 05778477–25–93). При использовании для обработки гранул KCl аминоруглеродных смесей разрушающее действие аминов снижается (табл. 6). Роль нефтепродукта достаточно многогранна. Во-первых, он является пылеподавателем и тем самым частично обеспечивает снижение слеживаемости продукта. Пылеподающее действие, как правило, тесно связано с вязкостью пылеподавателя: чем выше вязкость, тем эффективнее пылеподавление. Во-вторых, нефтепродукт, в котором растворен амин, способствует равномерному распределению и повышению адсорбции антислеживателя по поверхности гранул. Сами нефтепродукты характеризуются слабыми когезионными взаимодействиями, чем и обусловлено их

непрочное закрепление на поверхности гранулята. Жирные амины, закрепляясь на кристаллах хлорида калия за счет сильных химических связей, являются своеобразной подложкой, обеспечивающей более прочное закрепление адсорбционного слоя нефтепродукта и создание прочного и эластичного гидрофобного покрытия. Указанные факторы обеспечивают высокое антислежи-

Т а б л и ц а 6. Влияние модификаторов различной химической природы при их оптимальных расходах на свойства флотационного гранулированного хлорида калия

Table 6. The influence of modifiers of different chemical nature at their optimal consumptions on the properties of granulated flotation potassium chloride

Модифицирующий состав	Влагопоглощение (W , г $\text{H}_2\text{O}/100$ г KCl) и степень гидрофобизации (H , %) ($W_{\text{воздуха}}=80\%$ и $T=20^\circ\text{C}$)				Прочность гранул, кгс/гранулу		Разрушаемость гранул, мас.% фракции –0,5+0 мм		Слеживаемость ($W_{\text{гранул}}=3\%$)	
	1 сут		7 сут		сухих	7 сут влагопоглощения	$W_{\text{гр}}=0$ усл.	$W_{\text{гр}}=0,2$	кгс/см ²	%
	W	H	W	H						
KCl необработанный	0,1448	0	0,600	0	6,0	3,8	1,6	2,2	3,0	100
Карбонат натрия	0,0898	38	0,402	33	6,4	4,9	1,1	1,8	2,2	73
Амин	0,1303	10	0,558	7	6,4	4,0	1,0	2,3	2,0	68
Вакуумный газойль	0,1202	17	0,540	10	6,5	4,3	0,9	1,8	2,3	76
Амин в смеси с вакуумным газойлем	0,0883	39	0,414	31	6,7	5,2	0,6	2,0	1,3	43
Амин в смеси с экстрактом нефтяным	0,0941	35	0,438	27	6,7	5,2	0,6	2,0	1,4	47
Карбонат натрия + смесь амина с вакуумным газойлем	0,0492	66	0,264	56	6,9	5,6	0,4	1,7	0,9	30
Карбонат натрия + смесь амина с вакуумным газойлем + дополнительная обработка индустриальным маслом	0,0405	72	0,270	60	7,1	5,8	0,2	1,3	0,7	23

вающее действие аминоклеводородных смесей. Кроме того, аминоклеводородные смеси защищают поверхность гранул от влагопоглощения. Так, краевой угол смачивания необработанного КСІ равен 0°C , тогда как при обработке аполярными соединениями он составляет для алифатических – 66° , нафтеновых – 45° , ароматических углеводородов – 35° . Смачиваемость поверхности КСІ в присутствии указанных классов аполярных соединений составляет 0,41, 0,73, 0,82, против 1,0 без обработки. Отсюда степень гидрофобизации хлорида калия для алифатического ряда углеводородов может достигать 59 %, терпенового – 27 % и ароматического – 18 %. В присутствии аминов гидрофобизирующие эффекты вследствие более прочного закрепления углеводородов на поверхности КСІ значительно выше (табл. 6). Дополнительная обработка гранул, модифицированных аминоклеводородной композицией, индустриальными маслами приводит к повышению гидрофобизирующего эффекта, стабилизации его во времени и снижению разрушающего действия аминов (табл. 6).

Для обработки мелкодисперсных форм хлорида калия, обладающих высокой удельной поверхностью, в частности мелкозернистого хлорида калия (1–3-й СОФ), эффективны композиции модификаторов на основе аполярных соединений и ПАВ в виде водных эмульсий [15]. В работе изучен процесс эмульгирования и определены оптимальные условия приготовления эмульсий аполярных соединений, подобран наиболее эффективный режим с позиций приготовления устойчивой эмульсии и исследованы ее действия на модифицируемый объект. Показано, что при соотношении экстракта нефтяного или вакуумного газойля и амина в пределах от 20 : 1 до 5 : 1 эмульсии сохраняют свою однородность (без перемешивания) в интервале температур 50–80 °С. Полученные эмульсии при различных соотношениях компонентов, температурах и удельных расходах использовали для обработки флотационного мелкозернистого КСІ первой СОФ с последующей сушкой его до влажности 0,5 %, и исследовали его на соответствие требованиям по таким технологическим свойствам, как пылимость, текучесть, слеживаемость и гигроскопичность (табл. 7). Как видно, с увеличением удельного расхода и температуры эмульсий, а также содержания дисперсной фазы в эмульсиях наблюдается снижение пылимости хлорида калия. Следует отметить, что эффективность пылеподавляющего действия эмульсий на основе экстракта нефтяного выше эффективности аналогичных эмульсий на основе вакуумного газойля. С увеличением содержания амина в эмульсиях слеживаемость хлорида калия снижается, что указывает на то, что определяющим компонентом, оказывающим влияние на слеживаемость, является содержание амина в эмульсии. Наиболее приемлемым массовым соотношением вакуумного газойля или экстракта нефтяного к эмульгатору является 10 : 1. При этом соотношении достигается достаточно хороший антислеживающий эффект при относительно низких удельных расходах амина. Применение эмульсий вакуумного газойля или экстракта нефтяного с амином при исследованных соотношениях компонентов, температурах и удельных расходах обеспечивает достаточную текучесть хлорида калия и не вызовет затруднений при погрузочно-разгрузочных работах. Обработка мелкозернистого хлорида калия водными эмульсиями в широком диапазоне массовых соотношений компонентов практически не оказывает влияния на гигроскопичность калийного удобрения. Это связано, вероятно, с тем, что аминоклеводородные коллоидные частицы эмульсий концентрируются в основном на относительно гидрофобных участках поверхности частиц мелкозернистого флотационного КСІ, а гигроскопичность КСІ определяется преимущественно незащищенными гидрофильными участками поверхности частиц.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что эмульсии экстракта нефтяного с катионным эмульгатором и сам экстракт нефтяной являются эффективными пылеподавителями-антислеживателями мелкозернистого хлорида калия [16]. Эмульсии готовятся путем введения расчетного количества углеводорода в 5%-ный водный раствор солянокислого амина при температуре $70 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивания в реактентном чане. Массовое соотношение углеводород : эмульгатор равно 10 : 1. Обработка хлорида калия проводится при удельном расходе эмульсии по активным компонентам 800–1000 г/т КСІ и температуре 70–90 °С. Их практическое использование позволило полностью заменить импортный пылеподаватель – полиэтиленгликоль и получить несслеживающиеся и непылящие калийные удобрения на уровне мирового стандарта.

Т а б л и ц а 7. Влияние массового соотношения углеводород:эмульгатор, удельного расхода и температуры эмульсий на свойства мелкозернистого флотационного хлорида калия

Table 7. The influence of mass ratio hydrocarbon: emulsifier, specific consumption and temperature of emulsions on the properties of fine-dispersed flotation potassium chloride

Соотношение компонентов нефтепродукт / амин	Удельный расход эмульсии, г/т КСl	Температура эмульсии, °С	Слеживаемость КСl, кг/см ²	Текучесть КСl, с	Пылимость КСl, г/т	Влагопоглощение, г Н ₂ O/100 г КСl		
						1 сут	3 сут	7 сут
Вакуумный газойль + амин Флотигам								
–	–	–	2,7	4,8	1320	0,269	0,439	0,815
5:1	800	60	0	5,1	680	0,262	0,430	0,812
10:1	800	60	0,7	5,2	650	0,263	0,430	0,813
20:1	800	60	1,3	5,1	590	0,265	0,434	0,815
5:1	1000	60	0	5,1	370	–	–	–
10:1	1000	60	0,5	5,3	340	–	–	–
20:1	1000	60	1,0	5,3	300	–	–	–
5:1	1000	80	0	5,3	330	–	–	–
10:1	1000	80	0,4	5,2	310	–	–	–
20:1	1000	80	0,9	5,3	290	–	–	–
Экстракт нефтяной + амин Флотигам								
5:1	800	60	0	5,3	420	0,258	0,420	0,809
10:1	800	60	0,8	5,3	280	0,259	0,421	0,810
20:1	800	60	1,3	5,4	210	0,263	0,432	0,814
5:1	1000	60	0	5,3	160	–	–	–
10:1	1000	60	0,6	5,4	110	–	–	–
20:1	1000	60	1,2	5,4	70	–	–	–
5:1	1000	80	0	5,2	120	–	–	–
10:1	1000	80	0,4	5,3	100	–	–	–
20:1	1000	80	0,9	5,3	60	–	–	–

Заключение. Кондиционирование удобрений на основе хлорида калия с использованием а) неорганических модификаторов, трансформирующих хорошо растворимые гигроскопичные хлориды кальция и магния в нерастворимые и негигроскопичные соединения; б) поверхностно-активных веществ, в частности аминов, благодаря высокому сродству аминной группы к поверхности КСl и взаимодействию углеводородных цепей в адсорбционных слоях, препятствующих сближению поверхностей минералов на расстоянии действия валентных сил и образованию фазовых контактов; в) аполярных соединений, служащих структурно-механическим барьером против когезионного сцепления кристаллов, обеспечивает получение калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.

На основании проведенных исследований разработаны, внедрены и используются на 1–3-й СОФ ОАО «Беларуськалий» оптимальные реагентные режимы кондиционирования мелкодисперсного и гранулированного хлорида калия модификаторами на основе неорганических солей, жирных аминов и нефтепродуктов, что обеспечило высокую степень защиты удобрения в условиях повышенных температур и влажностей воздуха и привело к импортозамещению реагентов, снижению себестоимости, повышению экспорта и конкурентоспособности калийных удобрений, производимых на ОАО «Беларуськалий».

Список использованных источников

1. Пестов, Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов / Н.Е. Пестов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 238 с.
2. Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы улучшения / И.М. Кувшинников. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

3. Жданович, И. Б. Метод оценки пористой структуры гранул хлористого калия / И. Б. Жданович, Т. Г. Рудаковская, В. В. Шевчук // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, № 10. – С. 1594–1596.
4. Дихтievская, Л. В. Неорганические модификаторы регулирования физико-химических и механических свойств дисперсий калийных удобрений / Л. В. Дихтievская, В. В. Шевчук // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, № 9. – С. 1227–1232.
5. Кондиционирование гранул хлорида калия кальцинированной и каустической содой / Л. В. Дихтievская [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 110–114.
6. Влияние модификаторов на гигроскопичность мелкокристаллического хлорида калия / А. Д. Маркин [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 4. – С. 114–116.
7. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния: пат. ВУ 10300 / Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин, Л. Ф. Шломина, Л. В. Дихтievская. – Опубл. 28.02.2008.
8. Способ получения гранулированных калийных удобрений: пат. ВУ 5966 / Ф. Ф. Можейко, А. Д. Маркин, И. Б. Жданович, Т. Г. Рудаковская, Л. В. Дихтievская, Л. Ф. Шломина. – Опубл. 30.03.2004.
9. Способ получения гранулированного хлористого калия: патент ВУ 8537 / Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин, Л. В. Дихтievская, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, Н. В. Ганчар. – Опубл. 30.10.2006.
10. Адсорбционное понижение прочности гранул хлорида калия под действием жирных аминов и воды / Н. П. Крутько [и др.] // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 8. – С. 1237–1241.
11. Поверхностная активность высших алифатических аминов и их влияние на физико-химические свойства гранулированного хлористого калия / Л. В. Дихтievская [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 53–56.
12. Способ кондиционирования гранул хлористого калия: пат. ВУ 7861 / Н. П. Крутько, Л. В. Дихтievская, Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, А. С. Горбачев. – Опубл. 28.02.2006.
13. Способ кондиционирования гранул хлористого калия: пат. ВУ 11551 / Н. П. Крутько, А. Д. Маркин, Л. В. Дихтievская, Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, А. В. Пастухов. – Опубл. 28.02.2009.
14. Дихтievская, Л. В. Разработка технологии получения гранулированных калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами / Л. В. Дихтievская, В. В. Шевчук, Н. П. Крутько // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2010. – Т. 54, № 6 – С. 57–61.
15. Шломина, Л. Ф. Кондиционирование мелкозернистого хлорида калия водными эмульсиями на основе нефтепродуктов / Л. Ф. Шломина, Л. В. Дихтievская, В. В. Шевчук // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 4. – С. 95–99.
16. Способ пылеподавления хлористого калия: пат. ВУ 8139 / Н. П. Крутько, А. Д. Маркин, В. В. Шевчук, Л. В. Дихтievская, Л. Ф. Шломина, А. Н. Башура, В. М. Кириенко, М. М. Варава, А. С. Горбачев. – Опубл. 30.06.2006.

References

1. Pestov N. E. *Physico-chemical properties of grain and powdery chemical products*. Leningrad, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1947. 238 p. (in Russian).
2. Kuvshinnikov I. M. *Mineral fertilizer and salts: Properties and ways of improving*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 256 p. (in Russian).
3. Zhdanovich I. B., Rudakovskaya T. G., Shevchuk V. V. Method for analysis of the porous structure of potassium chloride grains. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 10, pp. 1722–1724. <https://doi.org/10.1134/s1070427208100030>
4. Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V. Inorganic modifiers for regulation of physico-chemical and mechanical properties of potassium fertilizer dispersions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 9, pp. 1223–1228. <https://doi.org/10.1134/s1070427214090055>
5. Dikhtievskaya L. V., Markin A. D., Shlomina L. F., Ivanyutin A. G., Mironenko I. N., Shevchuk V. V. The conditioning of potassium chloride granules by calcinated and caustic soda. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2008, no. 1, pp. 110–114 (in Russian).
6. Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Zhdanovich I. B., Mozheiko F. F. Influence of modifiers on hygroscopicity of the fine-crystalline potassium chloride. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2004, no. 4, pp. 114–116 (in Russian).
7. Krutko N. P., Shevchuk V. V., Markin A. D., Shlomina L. F., Dikhtievskaya L. V. *The way of reducing potassium chloride caking*. Patent Republic of Belarus no. 10300, 2008 (in Russian).
8. Mozheiko F. F., Markin A. D., Zhdanovich I. B., Rudakovskaya T. G., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F. *The way of obtaining granulated potassium fertilizer*. Patent Republic of Belarus no. 5966, 2004 (in Russian).
9. Krutko N. P., Shevchuk V. V., Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Ganchar N. V. *The way of obtaining granulated potassium fertilizer*. Patent Republic of Belarus no. 8537, 2006 (in Russian).
10. Krutko N. P., Dikhtievskaya L. V., Markin A. D., Shevchuk V. V., Gorbachev A. S., Varava M. M., Kirienko V. M. Adsorption reducing in strength of potassium chloride granules under action of fatty amines and water. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, no. 8, pp. 1213–1217. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0485-7>
11. Dikhtievskaya L. V., Markin A. D., Shevchuk V. V., Krutko N. P. Surface activity of higher aliphatic amines and their influence on the physico-chemical properties of potassium chloride grains. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2004, vol. 48, no. 6, pp. 53–56 (in Russian).

12. Krutko N. P., Dikhtievskaya L. V., Mozheiko F. F., Shevchuk V. V., Markin A. D., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The way of conditioning of potassium chloride granules*. Patent Republic of Belarus no. 7861, 2006 (in Russian).

13. Krutko N. P., Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Potkina T. N., Shevchuk V. V., Bashura A. N., Kirienko V. M., Pastuhov A. V. *The way of conditioning of potassium chloride granules*. Patent Republic of Belarus no. 11551, 2009 (in Russian).

14. Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V., Krutko N. P. Development of technology for obtaining granulated potassium fertilizers with improved physico-chemical and mechanical properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2010, vol. 54, no. 6, pp. 57–61 (in Russian).

15. Shlomina L. F., Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V. Conditioning of fine-grained potassium chloride by water emulsions based on petroleum products. *Vesti Natsyyanal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2011, no. 4, pp. 95–99 (in Russian).

16. Krutko N. P., Markin A. D., Shevchuk V. V., Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Bashura A. N., Kirienko V. M., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The way of dust suppression of potassium chloride*. Patent Republic of Belarus no. 8139, 2006 (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Диктievская Людмила Валентиновна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Шломина Людмила Федоровна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Маркин Арий Дмитриевич – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник.

Information about the authors

Viacheslau V. Shevchuk – Corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Liudmila V. Dikhtievskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru

Liudmila F. Shlomina – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of composite materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Arii D. Markin – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher.