

Н.И. Позняк, мл. научный сотр.
Л.В. Дихтиевская, к.х. н., ст. н. сотр.
В.В. Шевчук, д-р. хим.наук, член-корр.
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск)

МОДИФИКАТОРЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

В качестве высокогигроскопичных примесей калийные руды Старобинского месторождения содержат хлориды кальция и магния. Показано [1], что гигроскопическая точка CaCl_2 (ч.) составляет 12 %, MgCl_2 (ч.) – 32%, что снижает гигроскопическую точку KCl и ускоряет процесс поглощения атмосферной влаги при более низких значениях относительной влажности воздуха. Так, гигроскопическая точка мелкокристаллического KCl с содержанием хлоридов магния и кальция 0,06% равна 54,5 % при нулевой влажности продукта и 72,0 % при наличии в нем 2% влаги. Это ниже гигроскопической точки х.ч. KCl (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 KCl перед его прессованием концентрируются на поверхности прессуемых зерен. При прессовании хлориды кальция и магния наряду с хлоридом калия образуют фазовые контакты между частицами, выполняя роль связующего в прессованной грануле. Сухие гранулы, содержащие примеси MgCl_2 и CaCl_2 и полученные при оптимальных условиях прессования, имеют достаточно высокую прочность. Однако, при адсорбции атмосферной влаги и диффузии ее по границам спрессованных частиц вглубь гранулы происходит образование кристаллогидратов хлоридов кальция и магния, сопровождающееся увеличением их удельного объема следствием чего является частичное разрушение фазовых контактов и возникновение дополнительных напряжений в объеме гранулы. При дальнейшем поступлении влаги происходит растворение фазовых контактов, образованных CaCl_2 и MgCl_2 и резкое снижение прочности гранул KCl . В связи с вышеизложенным целесообразно максимально уменьшить содержание хлоридов кальция и магния в гранулах хлорида калия путем их выщелачивания или

трансформации в малорастворимые и менее гигроскопичные соединения.

Цель работы - разработка эффективных модификаторов, снижающих адсорбцию атмосферной влаги гранулами хлорида калия, содержащими примеси CaCl_2 и MgCl_2 .

В качестве модификаторов KCl по технологическим, экономическим и экологическим критериям выбраны неорганические соединения: карбонат натрия, сульфат натрия, смесь карбоната и сульфата натрия. Исследования проводили на галургическом мелкокристаллическом KCl , а также на гранулах флотационного и галургического KCl производства ОАО "Беларуськалий". Модификация поверхности KCl проводилась путем обработки его водными растворами указанных неорганических реагентов с последующей сушкой при 100°C . Неорганические модификаторы могут вводиться или в питание грануляции перед прессованием гранул или на стадии их облагораживания. Определение свойств гранул проводили по стандартным методикам[2].

С использованием рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа идентифицированы продукты взаимодействия хлоридов кальция и магния с карбонатом и сульфатом натрия в присутствии KCl : хлорид кальция превращается в карбонат и сульфат кальция, а хлорид магния – в основные карбонаты и сульфаты магния различного состава - $\text{Mg}_n(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_k$, $\text{Mg}(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученные продукты в большинстве своем характеризуются низкой гигроскопичностью (так, гигроскопическая точка карбоната кальция составляет 93 %), и слабой растворимостью в воде.

В табл. 1 представлены гигроскопические параметры мелкокристаллического KCl с примесями CaCl_2 и MgCl_2 , после обработки его исследованными неорганическими модификаторами при удельных расходах, соответствующих стехиометрии по отношению к CaCl_2 и MgCl_2 . Как видно, исследованные модификаторы привели к повышению гигроскопической точки KCl . Наиболее эффективна смесь Na_2SO_4 и Na_2CO_3 , так как она с одной стороны обеспечивает наибольшее снижение гигроскопичности KCl , а с другой стороны – не оказывает отрицательного влияния при ее избытке. Высокое гидрофобизирующее действие обеспечивает, главным образом, карбонат натрия, благодаря переводу CaCl_2 и MgCl_2 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 свойства гранул наиболее существенное влияние оказывает приповерхностный слой гранул толщиной 0,2 мм.

Таблица 1 – Влияние неорганических модификаторов на гигроскопические параметры хлорида калия

Модификатор	Гигроскопические параметры		
	h, %	Q(100%), г/ч	К
-	74,9	0,024	0,0010
Na ₂ SO ₄	76,6	0,024	0,0010
Na ₂ CO ₃	80,3	0,021	0,0011
смесь Na ₂ SO ₄ и Na ₂ CO ₃ (2 : 1)	79,4	0,017	0,0008

Таблица 2 – Влияние неорганических модификаторов при их оптимальных расходах на физико-химические и механические свойства гранул KCl, содержащего примеси CaCl₂ и MgCl₂

Модификатор	Влагопоглощение, %	Статическая прочность гранул, кгс/гранулу	Разрушаемость гранул, % фр. -0,5 мм после виброизмельчения фр. -4+2 мм при W=0,2 %	Слеживаемость кг/см ²	Индукционный период растворения гранул, 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 и 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 и Na ₂ CO ₃	0,062	4,7	0,5	2,9	20	2,6

В табл. 2 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 КСІ.

Как видно, модифицирование гранул КСІ исследованными солями обеспечивает повышение влагостойкости и прочности гранул и снижение их слеживаемости и разрушаемости. Защитный слой, образованный малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами магния и кальция, заметно уменьшает скорость растворения гранул КСІ в воде, что проявляется в увеличении индукционного периода их растворения. Модифицирование неорганическими солями позволяет более эффективно защищать гранулы КСІ 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 КСІ 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 гидрофобизации поверхности гранул, однако существует опасность ее передозировки и неравномерного распределения, что влечет за собой снижение влагостойкости гранул. Кроме того, карбонат натрия подвержен гидролизу, приводящему к образованию углекислого газа, что отрицательно сказывается на прочности гранул. Сульфат натрия оказывает более слабое гидрофобизирующее действие, однако не оказывает отрицательного влияния при избытке или неравномерном распределении, что обеспечивает упрочнение гранул и низкую их разрушаемость. При использовании совместных растворов сульфата и карбоната натрия недостатки, присущие отдельным модификаторам, нивелируются и создаются наиболее благоприятные условия для сохранности гранул КСІ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркин А.Д., Дихтиевская Л.В., Шломина Л.Ф. и др. // Весці НАН Беларусі, сер.хім. навук. 2004. № 4. С.114-116.

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

3. Патент № 5966 РБ, МПК⁷ С 05D 1/02. Способ получения гранулированных калийных удобрений. Опубл. 2004.03.30.

4. Патент № 8537 РБ, МПК⁷ С 05D 1/02. Способ получения гранулированного хлористого калия. Опубл. 2006.10.30.

5. Патент № 10300 РБ, МПК(2006) С 01D 3/00. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния. Опубл. 2008.02.28.

УДК 621.357.7

С.Ю. Почкина, аспирант
Н.Д. Соловьева, проф., д-р техн. наук
Е.В. Ченцова, доцент, канд. хим. наук
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕВЕРСИВНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА Zn-Ni-Co

Повышение защитной способности электролитически осаждаемых покрытий – актуальная проблема гальванотехники. Перспективным направлением в решении данной проблемы является нанесение сплавов, в частности, сплавов на основе цинка. Сплавы цинка с металлами группы железа (Ni, Co) могут служить альтернативой коррозионностойким кадмиевым покрытиям. Электроосаждению сплавов Zn-Ni, Zn-Ni-Co, уделено большое внимание [1,2]. Однако остается ряд вопросов, связанных с многокомпонентностью электролитов, экологичностью и производительностью процесса, а также другие, которые требуют дополнительного изучения. Представляет интерес использование глицина в составе электролита, который обладает многофункциональными свойствами, и применение нестационарного режима электролиза, позволяющего интенсифицировать процесс, изменять структуру и, соответственно, свойства электроосаждаемого покрытия.

Целью работы являлось изучение влияния параметров реверсивной поляризации на состав и свойства сплава Zn-Ni-Co, осаждаемого из сульфатно-глицинатного электролита.

Электроосаждение сплава проводили на стальную основу марки ст. 45 из сульфатно-глицинатного электролита состава, моль/л: ZnSO₄ 0,21, NiSO₄ 0,12, CoSO₄ 0,07, Na₂SO₄ 0,18, NH₂CH₂COOH 0,93 в реверсивном режиме электролиза. Для приготовления электролита использовались реактивы марки «х.ч.». Величину pH растворов