

УДК 661.152

Дудка С.В., Тошинский В.И., Клименко Р.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПУЛЬПООБРАЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ
ГРАНУЛИРОВАНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ
МАРКИ «СУПЕРАГРО N:P 10:40»**

В настоящее время в Украине производство и применение фосфорсодержащих минеральных удобрений значительно сократилось из-за высокой себестоимости и недостаточно высокой агрохимической эффективности.

В связи с этим на ПАО «Сумыхимпром» разработана рецептура нового высокоэффективного комплексного удобрения Суперагро N:P 10:40 с содержанием 40 % P₂O₅, 10 % азота и 5 % серы [1].

Широкомасштабный выпуск удобрений этой марки сдерживается существующим аппаратно-технологическим оформлением производства, которое не позволяет добиться однородного гранулометрического состава продукта и приводит к увеличению соотношения ретур-продукт более чем в 2 раза и дополнительным энергозатратам.

Известно, что процесс получения гранулированных фосфорсодержащих удобрений происходит двухстадийно: на первой получается пульпа, а на второй грануляция и сушка продукта.

В данной статье приводятся данные по определению технологических особенностей процесса образования пульпы, содержащей кристаллы сульфата кальция, как основных центров гранулообразования, оптимальных размеров. В статье [2] установлены оптимальные значения технологических параметров процесса пульпообразования в технологии фосфорсодержащих удобрений марки суперагро N:P 10:40. Однако авторами не были рассмотрены вопросы получения пульпы, содержащие кристаллы сульфата кальция оптимальных размеров с точки зрения дальнейшего гранулирования.

В качестве фосфатного сырья был использован сирийский фосфорит. Разлагался фосфорит, в соответствии с рекомендациями [2], 27 % фосфорной кислотой и 93 % серной кислотой с соотношением в пульпе P₂O₅/SO₃ = 2,9–3,3 CaO/SO₃ = 0,6–0,76, где SO₃ определялась как общее содержание сульфатов в пульпе. Для проведения экспериментов использована промышленная установка получения гранулированного суперфосфата на ПАО «Сумыхимпром» рис. 1.

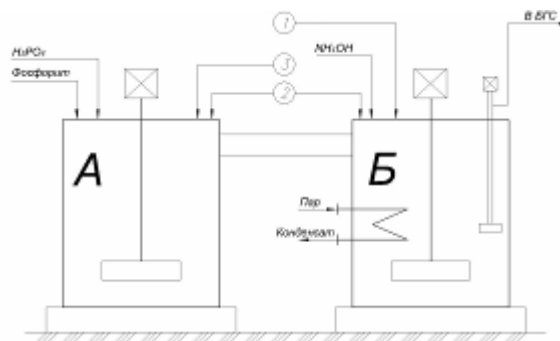


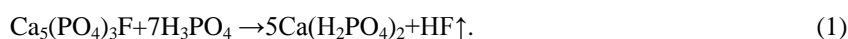
Рисунок 1 – Схема получения пульпы сложного минерального удобрения Суперагро N:P 10:40

Варианты подачи серной кислоты:

- 1 – в реактор Б;
- 2 – в реактор А и Б в соотношении 1:1;
- 3 – подача серной кислоты в реактор А.

Были рассмотрены три варианта подачи серной кислоты в реактора. Анализ пульпы, полученной по первому варианту, показал, что кристаллы сульфата кальция имеют форму незакономерно сросшихся кристаллов или крупных призматических формы рис. 2 с эквивалентным диаметром 0,24 мм.

Такая форма кристаллов связана с реакциями, которые протекают в аппаратах и доминирующей формой SO₃. В этом варианте происходит фосфорокислотное разложение фосфорита в реакторе А, что можно описать уравнением для основной минералогической фракции:



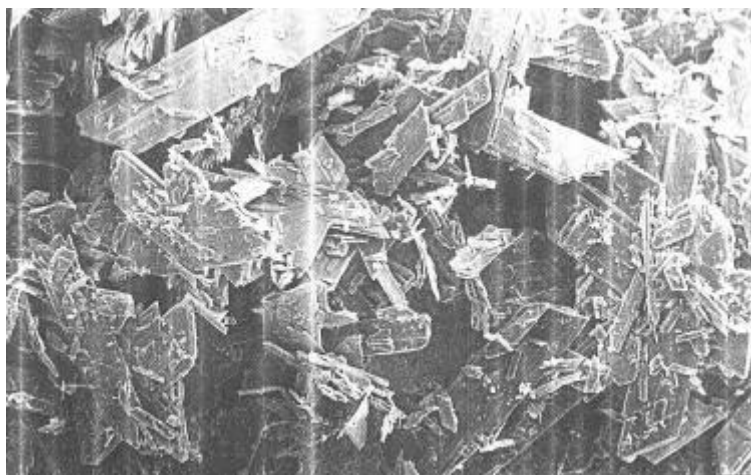
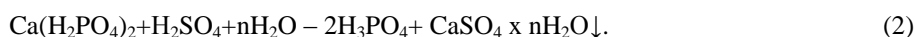


Рисунок 2 – Форма кристаллов сульфата кальция при введении серной кислоты в реактор Б

Далее в реакторе Б в сернокислотной среде монокальцийфосфат разлагается

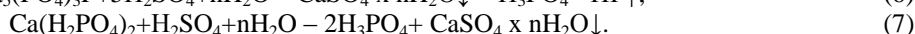
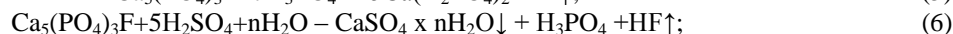
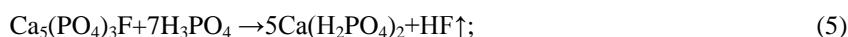


Свободная фосфорная и остаток серной кислот нейтрализуются по реакциям:



Как видно, что SO_3 триоксид серы находится преимущественно в жидкой фазе в виде сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Согласно данным автора [3] по мере уменьшения концентрации Ca^{2+} и увеличения концентрации SO_3 в жидкой фазе кристаллы гипса растут, что и наблюдаем в данном варианте подачи серной кислоты.

На следующем этапе исследований серную кислоту вводили как в первый, так и во второй реактор в равных количествах. Согласно этого варианта реализуется сульфатно-фосфоркислотное разложение фосфорита в реакторе А, что можно описать уравнениями



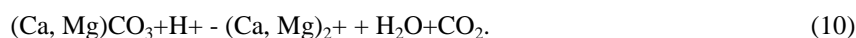
В реакторе Б



При этом варианте подачи серной кислоты количество SO_3 в жидкой фазе уменьшилось т.к увеличивается количество SO_3 в твердой фазе в виде сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{nH}_2\text{O} \downarrow$ по реакциям 6, 7. Форма кристаллов и их фракционный состав приведены на рис. 3. Как видно по этому варианту получают более мелкие кристаллы с небольшим количеством агломератов при этом эквивалентный диаметр кристаллов равнялся 0,22 мм.

Далее был реализован третий вариант введения серной кислоты в полном объеме в реактор А.

В реакторе А протекает полное сульфатно-фосфоркислотное разложение по реакциям 5–7. Содержащиеся в фосфорите карбонаты кальция и магния будут разлагаться серной или фосфорными кислотами



После проведения процесса разложения, пульпа подвергается аммонизации, при этом система нейтрализуется до полного отсутствия свободной кислотности по реакциям 8–9. В этом варианте подачи серной кислоты доминирующей формой SO_3 становится твердая в виде сульфата кальция и лишь непро-

реагировавшая H_2SO_4 из реактора А перейдет в Б где нейтрализуется аммиаком. Форма кристаллов гипса и их фракционный состав представлены на рис. 4. Как видно, по этому варианту кристаллы получаются практически одинаковой формы и размера с эквивалентным диаметром 0,15 мм. На следующем этапе исследования проводились эксперименты по определению зависимости размеров и форм кристаллов на диаметр гранул.

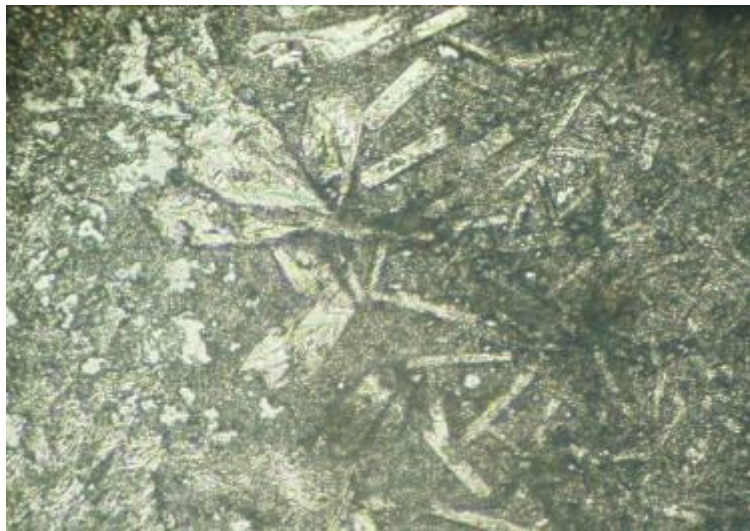


Рисунок 3 – Форма кристаллов сульфата кальция при введении серной кислоты в реактор А и Б в соотношении 50:50

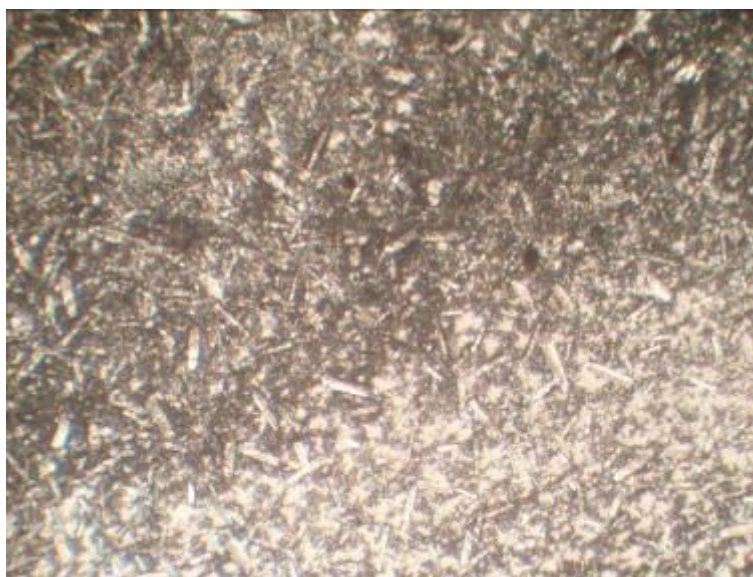


Рисунок 4. Форма кристаллов сульфата кальция при введении серной кислоты только в реактор А

Пульпа, полученная по всем вышеуказанным вариантам подачи серной кислоты в процесс пульпообразования, подверглась сушке и гранулированию в аппарате БГС при стандартных значения температуры на выходе из аппарата 95С, давления распыла 0,35 МПа, разрежение 0,05кПа.

В табл. 1 приведены основные характеристики пульпы и готового продукта, полученных при различных кислотных режимах.

Как видно из табл. 1 при всех вариантах распределения серной кислоты химический состав готового продукта удовлетворяет условия ТУ 24.1-05766356-045-2002 «Удобрение сложное минеральное Супер-агро» [4], но в третьем случае гранулометрический состав имеет наилучший выход товарной фракции, причем в двух других наблюдается укрупнение продукта и практическое отсутствие фракции <1 мм.

Таблица 1 – Химический состав пульпы и готового продукта полученные при различных вариантах ввода серной кислоты

| Основные характеристики | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Температура, С | 86 | 87 | 88 |
| Плотность пульпы, г/см ³ | 1,28 | 1,3 | 1,35 |
| Влажность пульпы, % | 51 | 50 | 49 |
| pH пульпы | 3,2 | 3,9 | 4,1 |
| Массовая доля CaO, % | 5,0 | 5,3 | 5,5 |
| Массовая доля P ₂ O ₅ , % | 24 | 24 | 24 |
| Массовая доля SO ₃ (Ф), % | 3,28 | 3,08 | 2,88 |
| Соотношение P ₂ O ₅ / SO ₃ (Ф) | 7,3 | 7,8 | 8,6 |
| Соотношение CaO / SO ₃ (Ф) | 1,52 | 1,72 | 1,91 |
| Эквивалентный диаметр кристалла, мм | 0,24 | 0,22 | 0,15 |
| Готовый продукт (до классификации) | | | |
| Массовая доля N, % | 11,5 | 10,2 | 9,4 |
| Массовая доля P ₂ O ₅ , % | 38,9 | 41,09 | 42,6 |
| Массовая доля S, % | 6 | 5,38 | 5,0 |
| Массовая доля H ₂ O, % | 0,85 | 0,85 | 0,85 |
| Массовая доля гранул <1мм | 1 | 1 | 1 |
| Массовая доля гранул 1-4мм | 54 | 63 | 70 |
| Массовая доля гранул >4мм | 45 | 36 | 29 |
| Диаметр эквивалентный, мм | 3,37 | 3,21 | 3,1 |

Как видно из табл. 1 при всех вариантах распределения серной кислоты химический состав готового продукта удовлетворяет условия ТУ 24.1-05766356-045-2002 «Удобрение сложное минеральное Супер-агро» [4], но в третьем случае гранулометрический состав имеет наилучший выход товарной фракции, причем в двух других наблюдается укрупнение продукта и практическое отсутствие фракции <1 мм.

На основании полученных данных была построен график зависимости эквивалентного диаметра гранул от эквивалентного диаметра кристалла гипса см. рис. 5

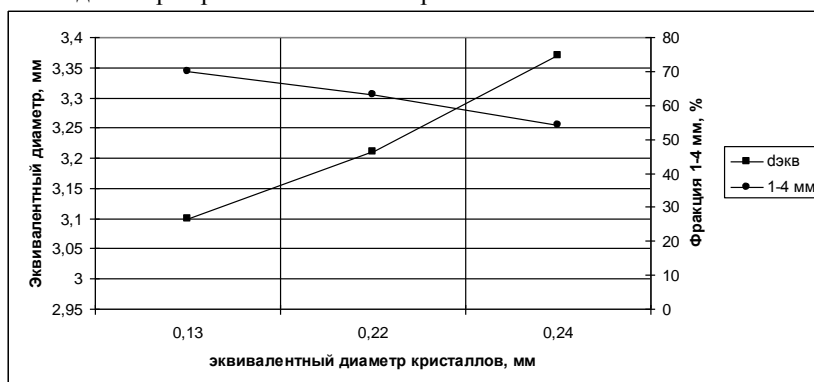


Рисунок 5 – Зависимость эквивалентного диаметра гранул от эквивалентного диаметра кристаллов

Из графика видно, что с увеличением диаметра кристалла растет диаметр гранул и снижается количество товарной фракции 1–4 мм. Объясняется это дроблением в аппарате БГС как механическим, так и тепловом [5]. В последнем случае частицы размером, более определенного, циркулируя между зоной активного теплообмена и основным объемом слоя, имеющего значительно более низкую температуру, не успевают прогреться на всю толщину. В результате возникают термические напряжения, способные расколоть частицу, как правило, на две части. Согласно расчета по методике [6] минимальный диаметр частиц который не может расколоться равняется 0,052 мм.

Как видно из рис. 2, 3, 4 размер кристаллов в первом и втором случае гораздо крупнее, а их количество меньше, чем в третьем варианте подачи серной кислоты. Это дает возможность предположить, что при температурном дроблении в третьем случае будет образовываться большее количество центров гранулообразования. Это предположение подтверждается гранулометрическим составом на выходе из БГС см. табл. 1, готовый продукт стал мельче по сравнению с первым и вторым вариантом.

Из вышесказанного следует, что регулирование SO_3 в жидкой и в твердой фазе возможно способом подачи серной кислоты по реакторам, а параметрами, характеризующими наличие SO_3 являются соотношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SO}_3$, и CaO/SO_3 . Графически эти зависимости представлены на рис. 6 и рис. 7.

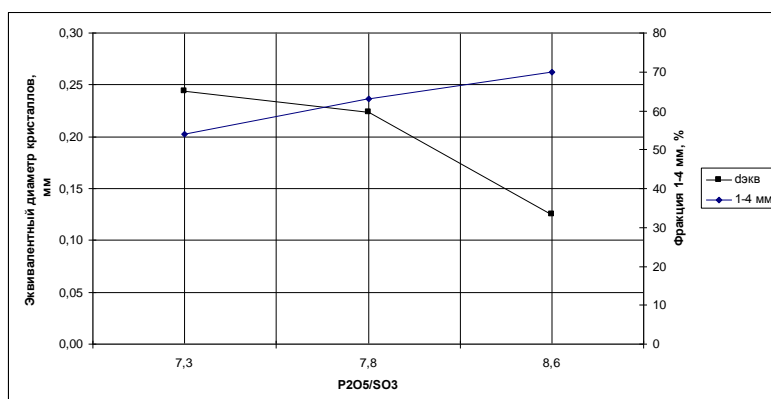


Рисунок 6 – Зависимость эквивалентного диаметра кристалла и фракционного состава гранул от соотношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SO}_3$ в пульпе

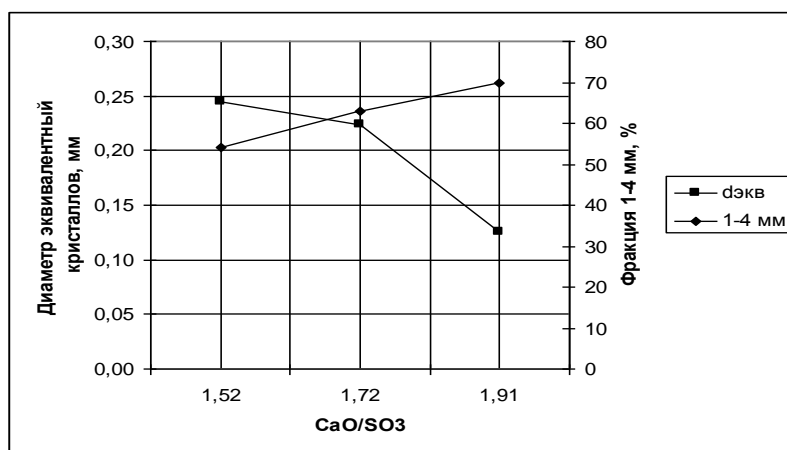


Рисунок 7 Зависимость эквивалентного диаметра кристалла и фракционного состава гранул от соотношения от CaO/SO_3 в пульпе

На последнем этапе исследований проводились эксперименты по исследованию влияния влажности пульпы на диаметр получаемых гранул. Один из основных путей роста гранул – агломерация и срастание частиц между собой [5]. Агломерация возможна при достаточно больших силах сцепления между частицами в момент их столкновения. Источником таких сил является жидкая фаза, избыток которой приводит к слипанию частиц т.к. силы поверхностного натяжения оказываются больше сил, обеспечивающих взаимное движения частиц.

Проанализировав гранулометрический состав, полученный по третьему варианту подачи серной кислоты, можно сказать, что при влажности пульпы 49 % силы сцепления между частицами довольно большие, так как на выходе из аппарата БГС фракция менее 1 мм практически отсутствует, в то время, как фракция более 4 мм составляет 29 % т.е наблюдается процесс агломерации. Поэтому, с целью уменьшения сил сцепления между частицами в ходе эксперимента пульпа подверглась принудительному выпариванию. В связи с вышесказанным дальнейшее исследование проводилось с целью установления влияния влажности пульпы (в более широком диапазоне изменения ее значений) на эквивалентный диаметр. С этой целью в реактор Б был встроено теплообменник, в который подавался пар с температурой 143 °С и давлением 4 кгс/см². Температура пульпы изменялась в диапазоне 88–100 °С. Эта зависимость представлена на рис. 8. Как видно, с увеличением температуры С влажность пульпы уменьшается с 49 до 43 % за счет интенсивного испарения влаги.

С повышением температуры свыше 100 °С влажность принимает критическое значение, когда интенсивность перемешивания в реакторах снижается и реакции (2), (3) проходят не до конца. С уменьшением

влажности пульпы наблюдалось увеличение товарной фракции на выходе из БГС из-за уменьшения сил сцепления находящихся в жидкой фазе. Это видно из рис. 9.

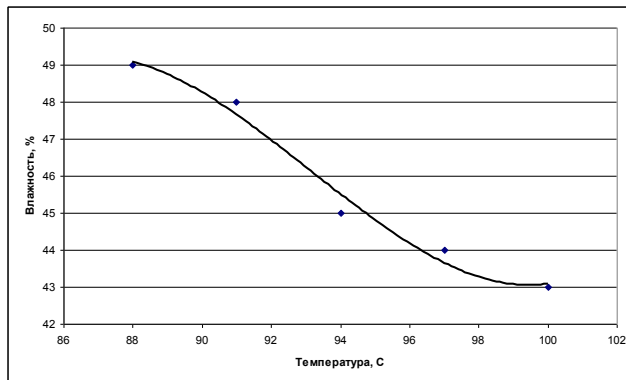


Рисунок 8 – Зависимость влажности пульпы от температуры

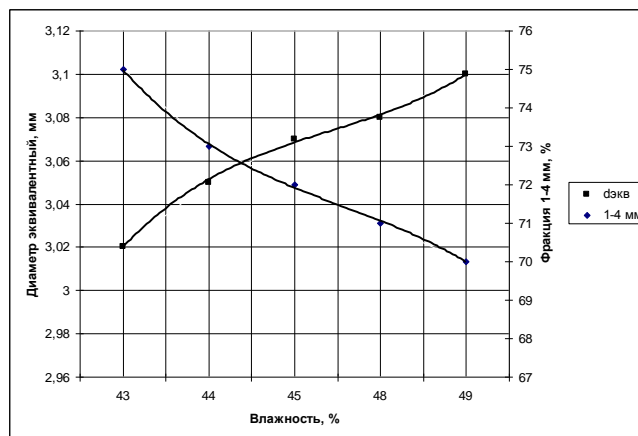


Рисунок 9 – Зависимость эквивалентного диаметра гранул и фракции 1–4 мм от влажности пульпы

С уменьшением влажности уменьшается эквивалентный диаметр и увеличивается выход товарной фракции. Так при влажности пульпы 43 % наблюдается максимальный выход товарной фракции равной 75 %.

На основании проведенных исследований была построена диаграмма изменения гранулометрического состава на выходе из БГС в зависимости от изменения параметров пульпообразования рис. 10. Из диаграммы видно, что с изменением диаметра кристалла выход товарной фракции увеличился с 54 % до 70 %, а с уменьшением влажности пульпы с 49 % до 43 % еще увеличился до 75 %.

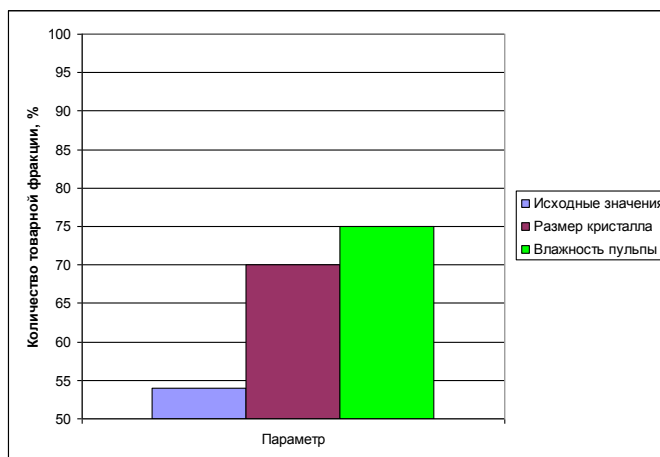


Рисунок 10 – Диаграмма изменения грансостава

Выводы:

1. На размер и форму кристаллов сульфата кальция главным образом влияет количество триоксида серы в жидкой фазе, которое регулируется подачей серной кислоты по реакторам.
2. Размер и форма кристаллов гипса влияет на диаметр гранул полученных в аппарате БГС. Так более мелкие кристаллы, полученные по 3-му варианту подачи серной кислоты, увеличивают выход товарной фракции до 70 % рис. 10. Технологическими параметрами характеризующие процесс кристаллообразования являются соотношения P_2O_5/SO_3 , CaO/SO_3 .
3. Изменение влажности пульпы влияет на диаметр получаемых гранул. Так при влажности 43 % выход товарной фракции увеличивается до 75 %.

Литература

1. Патент на корисну модель № 30688.Україна. МПК C05B 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива [Текст] / Волков В.М., Трофименко М.О. та інш.; заявник та власник патенту ВАТ „Сумихімпром”. – № u200711693; заявл. 22.10.2007; опубл. 11.03.2008. Бюл. № 5.
2. Клименко Р.М. Ресурсосберегающая технология получения сложного минерального NPS-удобрения / Р.М. Клименко, С.В. Дудка //Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – №10 – С. 20–25.
3. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты [Текст]/ Б.А Копылев– Л.:Химия, 1981. – 312 с.
4. ТУ 24.1-05766356-045-2002 Удобрение сложное минеральное Суперагро. Технические условия [Текст]. – Введ. 2002–01–01.
5. Классен П.В. Основы техники гранулирования [Текст] / П.В. Классен, И.Г. Гришаев.– М.: Химия, 1982.– 272 с.
6. Тодес О.М. Обезвоживание растворов в кипящем слое [Текст] / О.М. Тодес, С.П. Каганович.– М.: Металлургия, 1973.– 288 с.

УДК 661.152

Дудка С.В., Тошинський В.І., Кліменко Р.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПУЛЬПОУТВОРЮВАННЯ У ТЕХНОЛОГІЇ ГРАНУЛЮВАННЯ ФОСФОРОВІСНИХ ДОБРИВ МАРКИ «СУПЕРАГРО N:P 10:40»

У статті представлено результати досліджень впливу сульфатного режиму на розмір і форму кристалів гіпсу. Визначені основні технологічні параметри, такі як співвідношення P_2O_5/SO_3 , CaO/SO_3 , вологість пульпи, які впливають на ріст діаметра гранул в апараті БГС. Обґрунтовані значення цих параметрів при яких вихід товарної фракції буде максимальний.

Dudka S., Toshiynskyy V.I., Klimenko R.,M.

INVESTIGATION IN THE PROCESS OF PULPCREATION IN TECHNOLOGY OF GRANULATION PHOSPHORCONTEINING FERTILIZERS OF "SUPERAGRO N: P 10:40»

The paper presents results of investigation of sulfate treatment on the size and shape of crystals of gypsum. The main technological parameters such as the value R_2O_5/SO_3 , SaO/SO_3 , dry pulp, which affect the growth of the diameter of granules in the office of BHS. The meaning of these parameters at which the yield of marketable fraction is maximum.