

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 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SO<sub>3</sub> = 2,9–3,3 CaO/SO<sub>3</sub> = 0,6–0,76, где SO<sub>3</sub> определялась как общее содержание сульфатов в пульпе. Для проведения экспериментов использована промышленная установка получения гранулированного суперфосфата на ПАО «Сумыхимпром» рис. 1.

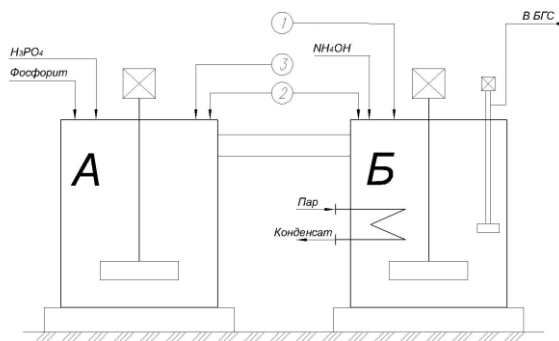


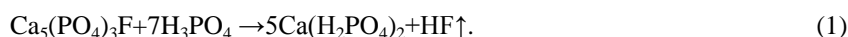
Рисунок 1 – Схема получения пульпы сложного минерального удобрения Суперагро N:P 10:40

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 SO<sub>3</sub>. В этом варианте происходит фосфорокислотное разложение фосфорита в реакторе А, что можно описать уравнением для основной минералогической фракции:



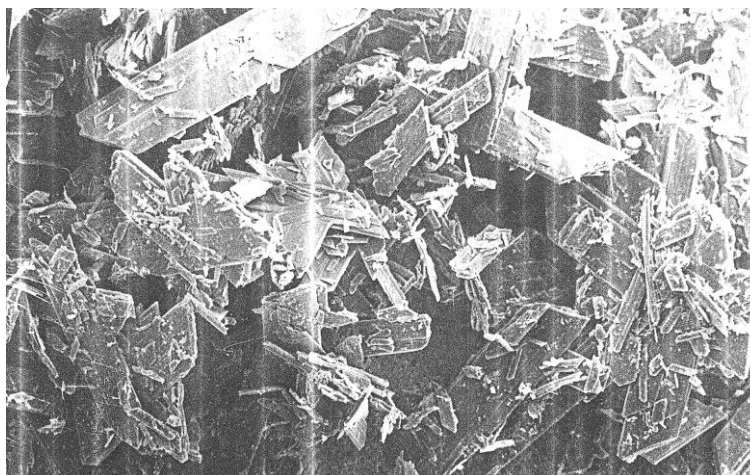


Рисунок 2 – Форма кристаллов сульфата кальция при введении серной кислоты в реактор Б

Далее в реакторе Б в сернокислотной среде монокальцийфосфат разлагается

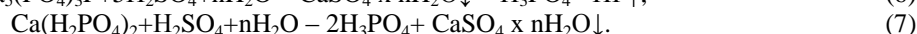
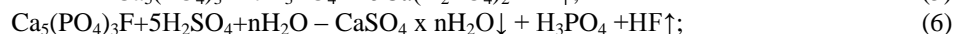
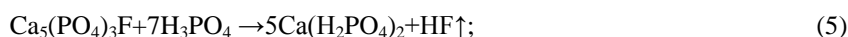


Свободная фосфорная и остаток серной кислот нейтрализуются по реакциям:



Как видно, что  $\text{SO}_3$  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  $\text{Ca}^{2+}$  и увеличения концентрации  $\text{SO}_3$  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



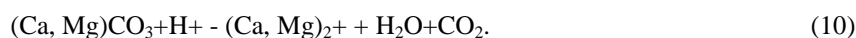
В реакторе Б



При этом варианте подачи серной кислоты количество  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе уменьшилось т.к увеличивается количество  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$  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.

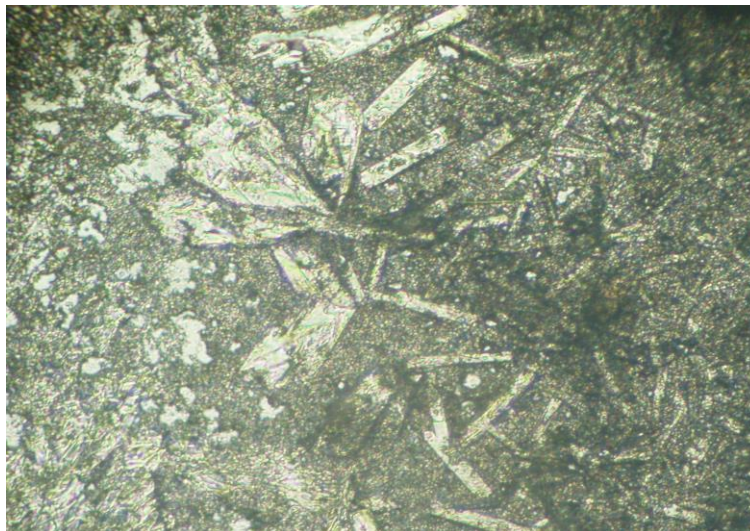


Рисунок 3 – Форма кристаллов сульфата кальция при введении серной кислоты в реактор А и Б в соотношении 50:50

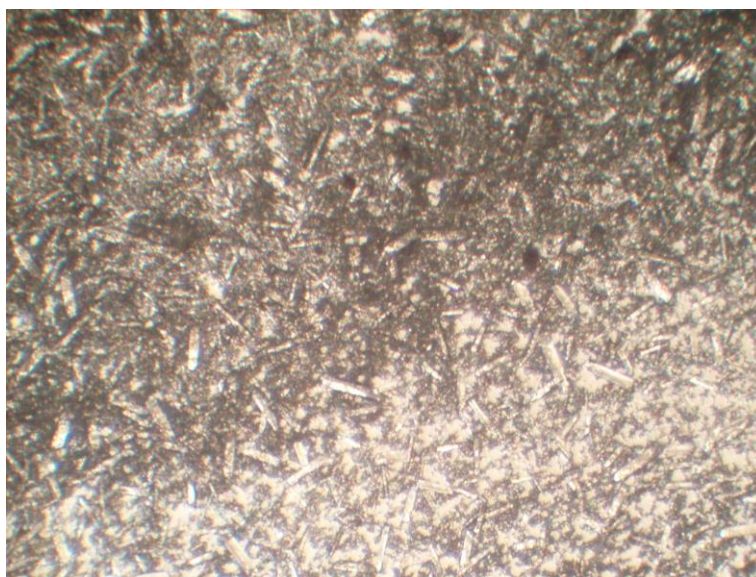


Рисунок 4. Форма кристаллов сульфата кальция при введении серной кислоты только в реактор А

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 Суперагро» [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 <sup>3</sup>	1,28	1,3	1,35
Влажность пульпы, %	51	50	49
pH пульпы	3,2	3,9	4,1
Массовая доля СаО, %	5,0	5,3	5,5
Массовая доля P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	24	24	24
Массовая доля SO <sub>3</sub> (Ф), %	3,28	3,08	2,88
Соотношение P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / SO <sub>3</sub> (Ф)	7,3	7,8	8,6
Соотношение СаО / SO <sub>3</sub> (Ф)	1,52	1,72	1,91
Эквивалентный диаметр кристалла, мм	0,24	0,22	0,15
<b>Готовый продукт (до классификации)</b>			
Массовая доля N, %	11,5	10,2	9,4
Массовая доля P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	38,9	41,09	42,6
Массовая доля S, %	6	5,38	5,0
Массовая доля H <sub>2</sub> 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 Суперагро» [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

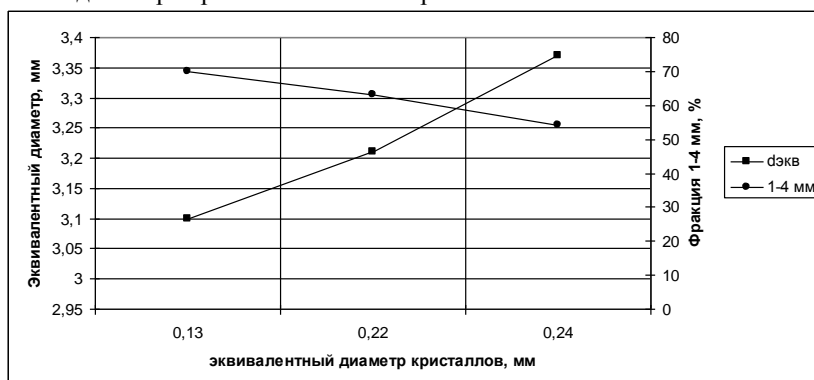


Рисунок 5 – Зависимость эквивалентного диаметра гранул от эквивалентного диаметра кристаллов

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

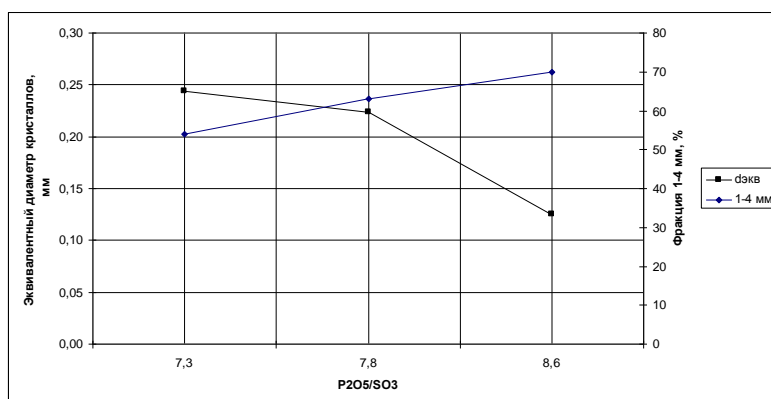


Рисунок 6 – Зависимость эквивалентного диаметра кристалла и фракционного состава гранул от соотношения  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SO}_3$  в пульпе

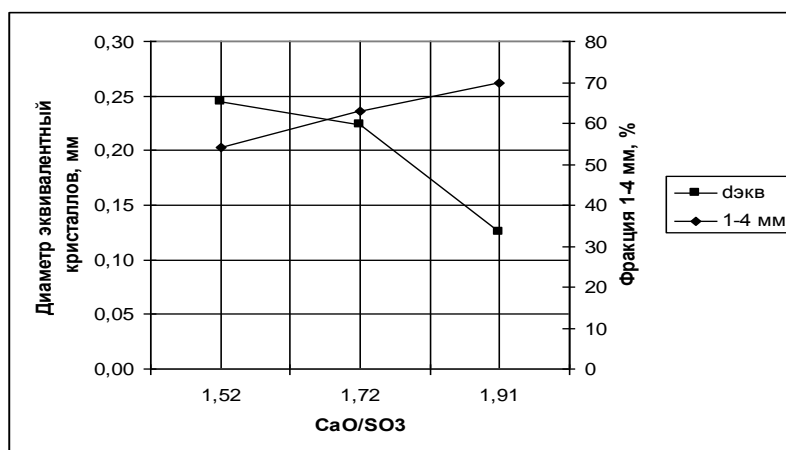


Рисунок 7 Зависимость эквивалентного диаметра кристалла и фракционного состава гранул от соотношения  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  в пульпе

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/см<sup>2</sup>. 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.

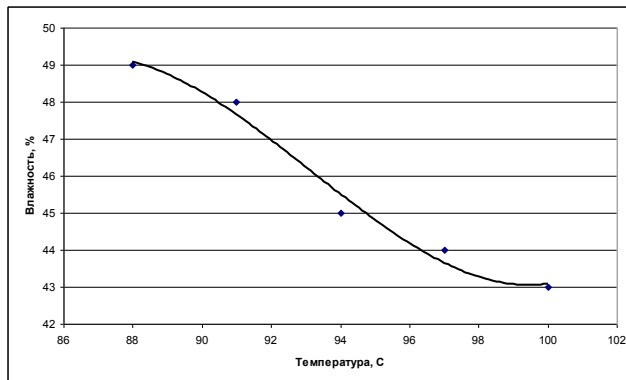


Рисунок 8 – Зависимость влажности пульпы от температуры

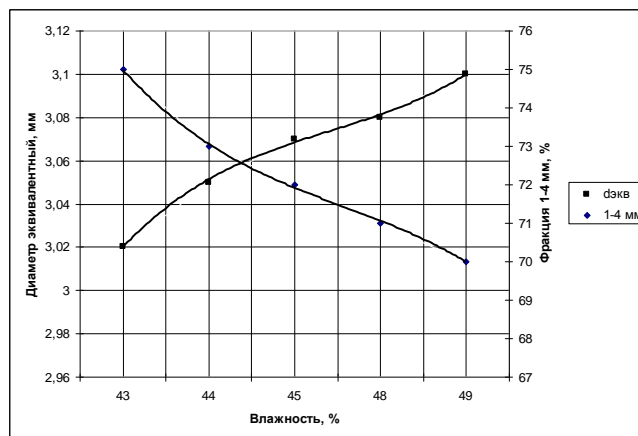


Рисунок 9 – Зависимость эквивалентного диаметра гранул и фракции 1–4 мм от влажности пульпы

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 %.

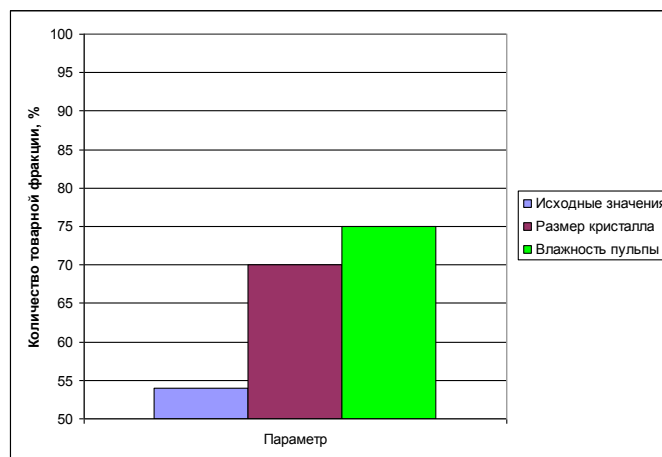


Рисунок 10 – Диаграмма изменения грансостава

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 „Суміхімпром”. – № 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., Клименко 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.