

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

В настоящем исследовании изучены процессы гранулирования и нейтрализации кислого порошкообразного суперфосфата. В процессе гранулирования в качестве связывающего агента использован 55%-ный раствор нитрата кальция, полученный азотнокислотной переработкой отхода водоочистки ПО Фергана «Азот» -карбоната кальция-мела. Для нейтрализации свободной кислотности использован мел. В результате получен свыше 80%-товарной фракции (1-4мм), отвечающей требованиям стандарта. Прочность гранул составляет 17-19 кг/см².

Ключевые слова: суперфосфат, гранулирование фосфата, фосфорное удобрение, почва, водорастворимые соли.

INTENSIFICATION OF THE PROCESS OF GRANULATION AND NEUTRALIZATION OF SIMPLE SUPERPHOSPHATE

In this study, the processes of granulation and neutralization of acidic superphosphate powder are studied. In the process of granulation, a 55% solution of calcium nitrate, obtained by the nitric acid treatment of the waste water treatment plant of Fergana "Azot" -carbonate of calcium-chalk, was used as the binding agent. Chalk is used to neutralize free acidity. As a result, over 80% of the proprietary fraction (1-4 mm) was obtained, which meets the requirement of the standard. The strength of the granules is 17-19 kg / cm².

Key words: superphosphate, phosphate granulation, phosphorus fertilizer, soil, water-soluble salts.

Простой суперфосфат является дешевым и распространённым фосфорным удобрением, которое эффективно используется под любые культуры и на любых почвах, непосредственно или в составе тукосмесей.

В производстве суперфосфата самым важным и тонким процессом является гранулирование. При этом степень увлажнения шихты в грануляторе и способ распыления подаваемой воды или другого водного раствора, скорость вращения барабана и продолжительности процесса оказывают большое влияние на размеры гранул.

При недостатке влаги образуются мелкие гранул. При попадании крупных капель гранулы укрупняются и при слишком быстрой подачи воды и при плохом её распылении образуются очень крупные гранулы.

При перемешивании порошковидного суперфосфата, в результате механического воздействия, жидкая фаза из частиц суперфосфата выступает наружу и склеивает мельчайшие частицы на более крупные гранулы. Из пор комочков удаляется воздух и выжимается связующая жидкость (водорастворимые соли). Жидкостная оболочка увлекает сухие частички и гранула увеличивается до тех пор, пока поверхность растущей гранулы будет влажной.

Для нормального ведения процесса гранулирования суперфосфат из апатитового концентрата дополнительно увлажняют до 16-18%, а суперфосфата из Каратау 12-13%[1]. Частицы возврата (ретуры) и распиленная вода являются центрами гранулирования.

В производстве суперфосфат порошкообразный кислый (свободная кислотность, т.е. P_2O_5 , $\text{своб} = 5-8\%$) продукт со склада вызревания (где происходит доразложение в течение 2-4 недель при

перелопачивании) направляют на вторую стадию для грануляции и нейтрализации свободной кислотности. В процессе грануляции эту шихту увлажняют до влажности 12-18% горячей водой, стоками абсорбции [2], фосфорной кислотой [3], диаммофосной пульпой [4] или же перегретым паром [5]. В процессе грануляции увлажнённую шихту нейтрализуют газообразным аммиаком [6], которого падают под слой гранул. При этом температура процесса достигает до 80°C. Установлено что оптимальной температурой при увлажнении паром является 60-65°C.

Способы [1] и [5] в сочетании используются на практике, т.е. кислый порошкообразный суперфосфат (на основе апатита в Европе) увлажняют стоками абсорбции и нейтрализуют кислотность аммиаком. При этом выход товарной фракции (1-4 мм) составляет 60-70%, прочность гранул при влажности его 3,5-5,0% составляет 7-12 кг/см². Нейтрализуют аммиаком и мелом. Мел подают в расчёте на 1% P₂O_{5, своб}=1,3-1,4%.

В настоящее время на Какандском суперфосфатном заводе на суперфосфат перерабатывают фосфоритов Кызыл-Кум. Это сырьё новое для производства, при содержании 13-15% влаги в кислом суперфосфате в процессе грануляции и аммонизации не образуются гранулы соответствующие технологическим нормам. Недавно для нейтрализации кислотности газообразный аммиак заменили аммиачной (20-ной) водой. При этом не удерживается режим грануляции и при незначительном повышении дозы образуется текучая пульпа или тестообразная масса и снижается производительность сушильных барабанов или хорошо не высушивается. Продукт в нормальных условиях содержит товарной фракции (1-4 мм) около 30%, что увеличивается ретур и снижается производительности установки при больших энергозатратах.

Целью настоящего исследования является улучшение гранулообразования и физико-механических свойств, т.е. прочности гранул. Вместе с этим повышается количества товарной фракции, что приводит к повышению производительности установок.

Цель достигается использованием связывающих добавок и нейтрализующего агента. В качестве связывающего частиц суперфосфата нами использован водный раствор нитрата кальция, а нейтрализующим агентом служил карбонат кальция (мель отход водоочистки).

Состав раствора нитрата кальция следующий в масс.% Ca(NO₃)₂=55,7; Mg(NO₃)₂=1,8; H₂O=4,20; N=9,85%, pH=5,4 и др. Этот продукт получен путем азотно-кислотной (58%-ной HNO₃) разложения отхода водоочистки (мела).

В качестве нейтрализующего агента нами использован именно это отход водоочистки (мель) состава, в масс.% 85,85 CaCO₃; 2,91 MgCO₃; 1,52 CaSO₄, 1,67 SiO₂.(но.) 5,2 органика (К-9), 0,72 H₂O и др. Размер частиц составлял менее 0,08 мм.

В качестве гранулятора использована бетономешалка, (а в лабораторных исследованиях использован гранулятор длиной 1,2 м, и диаметром 0,1 м, частота вращения 10-12 об/мин.) частотой вращения 30 об/мин, коэффициент заполнения 0,1.

Для укрепленно-лабораторных опытов отобрали образцы кислых суперфосфатов после дозревания.

P₂O_{5, общ}=11,4%; P₂O_{5, усб}=8,32%; P₂O_{5, своб}=2,43%; H₂O=14,8%;

P₂O_{5, общ}=10,45%; P₂O_{5, усб}=7,86%; P₂O_{5, своб}=4,02%; H₂O=13,6%; (в примерах 1-3 использовали 1-ый образец исходного суперфосфата, а в примерах 4-6 использовали 2-ой образец).

Эти суперфосфаты получены на основе рядовых руд фосфоритов Кызыл-Кум (содержание P₂O₅=17-18%). Пробы рассевали через сито с размерами отверстия 0,08 мм.

Пробы в количестве по 5 кг загружали в мешалку и включили электродвигатель. В процессе работы опрыскивали пулвиратором водный раствор Ca(NO₃)₂. Для увлажнения суперфосфата до 15-18% H₂O этот раствор разбавляли водой (после анализа установили, что влажность составляет 15,6-18,8%, таб № 1). В зависимости от образования гранул время процесса грануляции составляет 3-5 минут. После чего при работе мешалки гранулы опудривали мелом. Время опудривания 1-1,5 минут. При этом суперфосфат разогревается и продолжается укрупнение гранул. За счёт тепла реакции нейтрализации поверхности гранул высыхают и становятся рассыпчатыми. Так в зависимости от исходной влажности (15,6-18,8%) и количества карбоната кальция испаряется

20,2-25,0% влаги (таб №1).

Доза $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и CaCO_3 к весу суперфосфата составляет соответственно 1-3, т.е. в примерах 1-2 100%, а в примерах 3-75%, 4-50% карбонаты (т.е. на 1% P_2O_5 1,4-1,1-0,6%). Так нейтрализаций подвергается на поверхности и ближе к поверхности частиц свободная кислота (в промышленных условиях обычно около 50% от общей), поскольку в нашем примере скорость вращения гранулятора высокая и при этом скорость движения жидкой фазы наружу высокая, в результате чего достигается полнота нейтрализации.

При нейтрализации аммиачной водой (20%-ной) время грануляции 5 минут опрыскиванием раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ введением 2% воды по весу шихты, т.е. общую влажность (в примере 5) довели до 15,8% (2% с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). После чего опрыскивали 20%-ную аммиачную воду в количестве 200 гр на 5 кг шихты, т.е. 140% аммиака от стехиометрии для связывания 4,02% P_2O_5 , $\text{своб}^=$, т.е. 0,8% NH_3 от веса шихты. Время опрыскивания и грануляции (нейтрализации) составляет 3 минуты. А в примере 6 раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ насыщали (разбавляли) аммиачной водой (160% от стехиометрии для связывания P_2O_5 , своб) и без дополнения воду опрыскивали шихту. При этом общая влажность шихты достигает до 17,5%. Гранулировали параллельно с нейтрализацией в течение 5 минут. Из-за высокой скорости вращения (30 об/мин) процесс грануляции и нейтрализации быстрее (за 4-6 минут в случая грануляция и нейтрализация в CaCO_3 , а грануляция и нейтрализация с аммиачной водой 5-8 минут) по сравнению с производственным условием в барабанном грануляторе (10-12 минут).

При нейтрализации свободную кислотность суперфосфата карбонатами за счёт испарения и гидротации, примерно, в два раз больше уменьшается свободная вода во влажной грануле по сравнению с нейтрализацией аммиачной водой. Так и уменьшается теплотратата при сушке влажных гранул. Это приводит к повышению производительности установок.

Таблица №1

Технологические показатели грануляции, нейтрализации и сушки суперфосфата

| | Исходный супер-фосфата | | Количество вводимых компонентов по отношению веса суперфосфата | | | | | | | | | | | | | |
|---|------------------------|------|--|-----|-----|-----------------|----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|--|
| | | | | | | Аммиач-ная вода | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
| 1 | 14,8 | 2,43 | 2,25 | 3,5 | 100 | - | - | - | 4,0 | 0,49 | 80,0 | 18,8 | 15,0 | 20,2 | 2,81 | |
| 2 | 14,8 | 2,43 | 2,25 | 3,5 | 100 | - | - | - | 2,0 | 0,56 | 77,0 | 16,8 | 12,6 | 25,0 | 0,82 | |
| 3 | 14,8 | 2,43 | 1,55 | 2,6 | 75 | - | - | - | 2,0 | 0,71 | 71,0 | 16,8 | 13,4 | 20,4 | 0,64 | |
| 4 | 13,6 | 4,02 | 2,70 | 2,6 | 50 | - | - | - | 2,0 | 2,10 | 49,2 | 15,6 | 12,9 | 17,3 | 0,80 | |
| 5 | 13,6 | 4,02 | 1,12 | - | - | 0,8 | 14 | 3,2 | 2,2 | 0,25 | 93,8 | 19,0 | 17,0 | 10,1 | 1,47 | |
| 6 | 13,6 | 4,02 | 1,55 | - | - | 0,9 | 16 | 3,6 | 0,3 | 0,46 | 88,7 | 17,5 | 15,8 | 9,7 | 0,40 | |

Результаты показали (табл. 1 и 2), что с введением связывающего агента (СА) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ улучшается гранулообразование. Так при введении СА в количестве 2,25% и влажности шихты 18,8% образуются более крупные гранулы (4-6 мм 21,90% и более 6 м 1,94%) и количество товарной фракции составляет 75,96%, что значительно больше чем в производственных условиях без СА

(около 30%). С уменьшением влажности шихты до 16,8% количество товарной фракции к увеличению до 84, 25%, крупные уменьшаются (4-6 мм и более 12,61%). При такой влажности уменьшение СА до 1,55% приводит к увеличению товарной фракции (1-4 мм) до 89,2% и уменьшению крупных (4-6 мм и более 8,0%). После дробления крупных и смешении с мелкой (-1) фракции возврат (ретур) в цикл составляет около 10% (т.е. из крупных после измельчения могут образоваться еще частицы с размером 1-4 мм).

При введении большого количества (2,70%) СА и при влажности шихты 15,6% размеры гранул (4-обр.) аналогично с примером 2 (2-обр.). значит количество СА не так значительно влияет, чем влажность шихты на укрупнение гранул. При всех этих случаях шихта нейтрализована карбонатом (мелом).

При содержании СА в шихте 1,12-1,55- и влажности шихты 19,0-17,5% и аммонизацией образуется товарная фракция (1-4 мм 82,46-85,61%). Однако при этом время грануляции совместно с аммонизацией меньше по сравнению с выше указанными условиями. Прочность гранул в обоих случаях близки и выше (16,85-19,25), чем требуется (не менее 15 кг/см²).

Значит, в процесс грануляции на количество и качество гранул оказывают большое влияние связывающий агент и не маловажно влажность шихты и время процесса грануляции и нейтрализации.

Результаты (табл. № 2) показывают, что при введении карбонатов в количестве 100% и аммиака 140-160% от стехиометрии для связывания свободной фосфорной кислоты образуется некоторое количество (около 1,2%) цитратнорастворимый P₂O₅(т.е. около 3,0% СаНРО₄*2Н₂О). А при введении карбонатов в количестве 50-75% не наблюдается такой процесс. Однако свободная кислотность в продукте несколько раз выше (особенно в образце-4), чем в первом случае. Так достаточно введение карбонатов (содержание СаСО₃)ни 1% P₂O_{5.своб.} 1,2-1,3%. Это не оказывает значительного влияния на физико-механические свойства суперфосфата.

В процессе грануляции суперфосфата нитрат кальция находится в жидкой фазе и сцепляет частиц суперфосфата. А в процессе сушки по мере повышения температуры испарении влаги кристаллизуется четырехводный кристаллогидрат нитрата кальция [Са(НО₃)₂ 4Н₂О], который плавится свыше 400С с выделением кристаллизационной воды. Плав находится в слоях гранул и при высыхании цементируют их. В следствие чего повышается прочность гранул.

Таблица № 2.

Содержание компонентов в исходном суперфосфате и полученных продуктах

| Исх. Супт и образцы | Р 2O _{5.общ.} % | Р 2O _{5.ульв.} % | Р 2O _{5.в.р.} % | Р 2O _{5.своб.} % | N, % | H ₂ O % | Гран.состав, в % | | | | Прочность гранул сур. кг/см ² |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|------|--------------------|------------------|--------|--------|-------|--|
| | | | | | | | +6 мм | 4-6 мм | 1-4 мм | -1 мм | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1-обр.с/ф | 11,40 | 8,32 | 8,20 | 2,43 | - | 14,80 | - | - | - | - | - |
| 1-обр.пр | 12,63 | 9,75 | 8,51 | 0,49 | 0,18 | 2,81 | 1,94 | 21,90 | 75,96 | 1,21 | - |
| 2-обр.пр | 12,85 | 9,47 | 8,23 | 0,56 | 0,20 | 0,82 | 2,80 | 9,81 | 84,25 | 3,14 | - |
| 3-обр.пр | 12,87 | 9,66 | 9,40 | 0,71 | 0,14 | 0,64 | 1,2 | 6,80 | 89,2 | 2,8 | - |
| 11-обр.с/ф | 10,45 | 7,86 | 7,80 | 4,02 | - | 13,60 | - | - | - | - | - |
| 4-обр.пр | 11,65 | 9,02 | 8,85 | 2,10 | 0,32 | 0,80 | 4,10 | 8,55 | 85,10 | 2,25 | 16,85 |
| 5-обр.пр | 11,62 | 8,82 | 7,68 | 0,25 | 0,67 | 1,47 | 12,35 | 12,35 | 82,46 | 2,44 | 19,25 |

| | | | | | | | | | | | |
|----------|-------|------|------|------|----------|------|------|------|-------|----------|---|
| б-обр.пр | 11,73 | 8,78 | 7,54 | 0,46 | 0,6 4 | 0,40 | 8,59 | 8,59 | 85,61 | 1,9 9 | - |
|----------|-------|------|------|------|----------|------|------|------|-------|----------|---|

Таким образом установлено, что с целью улучшения физико-механических свойств (прочность и др.) суперфосфата и повышение выхода товарной фракции необходимо ввести в процесс грануляции связывающих частиц агента $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ и в процесс нейтрализации ввести карбонатам кальция (мелам). При этом оптимальной дозой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ можно считать 1,5% от веса суперфосфата, оптимальной исходной влажностью шихты является 15-17% H_2O . В а процесс нейтрализации необходимо ввести карбоната (мел) на 1% $\text{P}_2\text{O}_{5,\text{своб}}$. 1,2-1,3% по карбонату кальция. При этом получают 85-90% товарной (1-4 мм) фракции с прочностью гранул свыше 15 кг/см².

Литература:

1. Технология фосфорных и комплексных удобрений. Под.ред. С.Д.Эвенчика и А.А.Бродского. М., «Химия», 1987 г. с.464.
2. Авт.свид.СССР №362796, 1973, «Откр.изобр., пром.,обр., тов.знаки», 1973, №3, с 45. Авт. А.З.Шур, А.А.Новиков, В.А.Копылев, В.Ф.Лосинский, Н.И.Высотин, К.А.Ряженова, А.М.Андрейченко.
3. Авт.свид. СССР №16758, 1968, «Откр.изобр., пром.,обр., тов.знаки», 1973, №15, с41. Авт. Е.Е.Зуссер, М.С.Гольдербитер, Н.Н.Летическая, М.Е.Гиллер.
4. Авт.свид.СССР №389065, 1973, «Откр.изобр., пром.,обр., тов.знаки», 1973, №29, с87. Авт:В.М.Борисов, В.М.Лембриков, Е.М.Абрамова, С.Вхерщев, Р.Л.Винницкий, В.А.Зарубина.
5. Fogel V.R.J.Appl. Chem. 1960. 3 p. 139.
6. Минеральные удобрения и серная кислота. Труды НИУИФ, М., 1977, с.34-38.