

На правах рукописи

НОРОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДИАММОНИЙФОСФАТА ИЗ
НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАРАБАННОГО ГРАНУЛЯТОРА-
СУШИЛКИ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории технологии удобрений ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова» (ОАО «НИУИФ»)

Научный руководитель: Доктор технических наук
Гришаев Игорь Григорьевич,
главный научный сотрудник лаборатории
технологии удобрений ОАО «Научно-
исследовательский институт по удобрениям и
инсектофунгицидам им. проф.
Я.В. Самойлова» (ОАО «НИУИФ»)

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Кочетков Сергей Павлович,
профессор кафедры прикладной математики
Воскресенского филиала Московского
Государственного машиностроительного
университета (МАМИ)
Кандидат технических наук
Миронов Владимир Евгеньевич,
начальник технического отдела
ОАО «Воскресенские минеральные
удобрения» (г. Воскресенск)

Ведущая организация: **ООО «Институт по проектированию
заводов основной химической
промышленности» (ООО «Гипрохим»)**,
г. Москва

Защита состоится «__» июня 2014 г. в _____ на заседании
диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2014г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

Яровая О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Минеральные удобрения играют большую роль в производстве жизненно важных ресурсов: продовольствия и возобновляемых источников энергии. Одним из наиболее востребованных и применяемых видов удобрений является диаммонийфосфат (ДАФ) марки 18:46 (массовая доля азота – не менее 18%, массовая доля P_2O_5 – не менее 46%).

В большинстве случаев ДАФ производят из упаренной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), либо с использованием относительно небольшой доли неупаренной кислоты, на технологических системах с аммонизатором-гранулятором (АГ). Увеличение доли неупаренной кислоты экономически целесообразно и при определенном соотношении кислот, обеспечивающем достаточную подвижность суспензии, открывает возможность использования интенсивного многофункционального аппарата – барабанного гранулятора-сушиллки (БГС).

При этом более глубокая аммонизация фосфорной кислоты в случае ДАФ, по сравнению с аммофосом (моноаммонийфосфатом, МАФ), за счет высокого теплового эффекта реакции, идущего на испарение воды из реакционной системы, безусловно будет способствовать увеличению доли неупаренной ЭФК.

Поэтому представляется весьма актуальным разработать и предложить технологию ДАФ с использованием барабанного гранулятора-сушиллки (БГС) и максимально возможной долей потребления неупаренной ЭФК, основанную на эффективном использовании тепла нейтрализации.

Целью работы является создание технологии ДАФ с использованием БГС из смесей кислот с преобладающей долей неупаренной ЭФК из хибинского апатита, которая должна обеспечивать высокое качество продукта, быть высокопроизводительной при минимальной потере сырья, экологичной и энергосберегающей.

Достижение общей поставленной цели включает решение следующих задач:

- исследование влияния химического состава нейтрализуемой ЭФК (примесей и корректирующих добавок) на технологию и свойства ДАФ;
- определение оптимального соотношения количеств упаренной и неупаренной кислот в смеси;
- исследование влияния параметров стадий аммонизации, сушки и гранулирования на качество готового продукта;
- определение норм технологического режима производства ДАФ из смеси кислот;
- разработка технических решений по аппаратурному оформлению основных стадий разрабатываемого технологического процесса получения ДАФ.

Научная новизна. Исследован механизм влияния примесей и добавок соединений фтора и магния на физико-химические и физико-механические

свойства ДАФ. Впервые разработан и реализован способ производства ДАФ из неконцентрированной (смеси упаренной и неупаренной) ЭФК на технологических схемах с БГС методом двухстадийной аммонизации в скоростных аммонизаторах-испарителях (САИ) и трубчатых реакторах (ТР) газообразным аммиаком. Определены оптимальные значения удельных расходов добавок MgO (на уровне 0,5%) и норм технологического режима производства ДАФ при данных условиях.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований:

- разработана и внедрена на ООО «Балаковские минеральные удобрения» технологическая схема производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК с использованием БГС; экономический эффект только за счет использования неупаренной ЭФК составил порядка 656,5 руб./тонну ф.м. ДАФ, или, при мощности по производству ДАФ 1152 тыс. тонн ф.м./год, – 756,3 млн. руб./год.

- в промышленных условиях отработаны и реализованы режимы всех основных стадий производства ДАФ;

- предложен способ улучшения физико-химических и физико-механических свойств ДАФ с помощью модифицирующих добавок;

- разработаны и внедрены в промышленность конструкции аппаратов для аммонизации – трубчатого реактора (ТР), сушки и гранулирования – БГС с изменяемой по длине барабана плотностью «завесы».

Автор защищает:

- механизм влияния примесей фтора и магния на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ;

- влияние режимов получения ДАФ на физико-химические и физико-механические свойства гранул;

- способ производства гранулированного ДАФ из неконцентрированной ЭФК методом двухступенчатой нейтрализации смеси кислот в скоростном аммонизаторе-испарителе (САИ) и ТР, сушки и гранулирования в БГС;

- режимы двухступенчатой аммонизации ЭФК, сушки и гранулирования пульпы ДАФ в БГС;

- методику расчета производительности технологической линии, включающей двухступенчатую нейтрализацию кислот, гранулирование и сушку, с учетом взаимовлияния степени аммонизации и влагосодержания пульпы;

- новую конструкцию ТР и внутренней насадки БГС.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); на Международном научно-практическом семинаре «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений» (Москва, ОАО «НИУИФ», 2011 г.); на 4-ой Международной конференции «Минеральные удобрения 2011» (Москва, 2011 г.); на ученых советах ОАО «Научно-исследовательский институт по

удобрениям и инсектоfungицидам им. проф. Я.В. Самойлова» (Москва, 2010-2014 гг.).

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК, получено 5 патентов на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографического списка использованной литературы (158 работ отечественных и зарубежных авторов). Содержание диссертации изложено на 130 страницах печатного текста, содержит 27 таблиц и 55 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена ее цель, отражена новизна и практическая ценность.

В главе 1 представлен обзор литературных данных, относящихся к производству ДАФ и исследованию его свойств.

В результате анализа литературных данных сделаны следующие выводы:

– в настоящее время отсутствуют технологии ДАФ с использованием преобладающей (более 50%) доли неупаренной ЭФК из хибинского апатита с применением БГС;

– ДАФ, полученный при использовании ЭФК пониженной концентрации, более склонен к слеживаемости;

– отличительной особенностью ДАФ, полученного из неконцентрированной ЭФК, является повышенное содержание в нем фтора, что может повлиять на свойства ДАФ и на протекание процессов нейтрализации, гранулирования и сушки.

В главе 2 приведены результаты исследований по влиянию на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ концентрации исходной смеси кислот, а также примесей и добавок.

В качестве основных методов физико-химических исследований использовались рентгенофазовый анализ (фокусирующая камера монохроматор FR-552 CuK α -излучение, автодифрактометр Siemens 5), термogrавиметрический анализ (дериватограф), рентгеноспектральный анализ (электронный зондовый энергодисперсионный анализатор IED 22-01), растровая электронная микроскопия (Jeol-35-CF), химический анализ на содержание элементов и примесей в ДАФ (методика ГОСТ 8515), определение прочности гранул (методика ГОСТ 21560.2), определение слеживаемости удобрений ДАФ (методика ГОСТ 21560.5).

Установлено, что концентрация исходной ЭФК в значительной степени определяет не только производительность технологической нитки, удельные расходные нормы энергоресурсов и себестоимость продукции, но и физико-химические и физико-механические свойства удобрений.

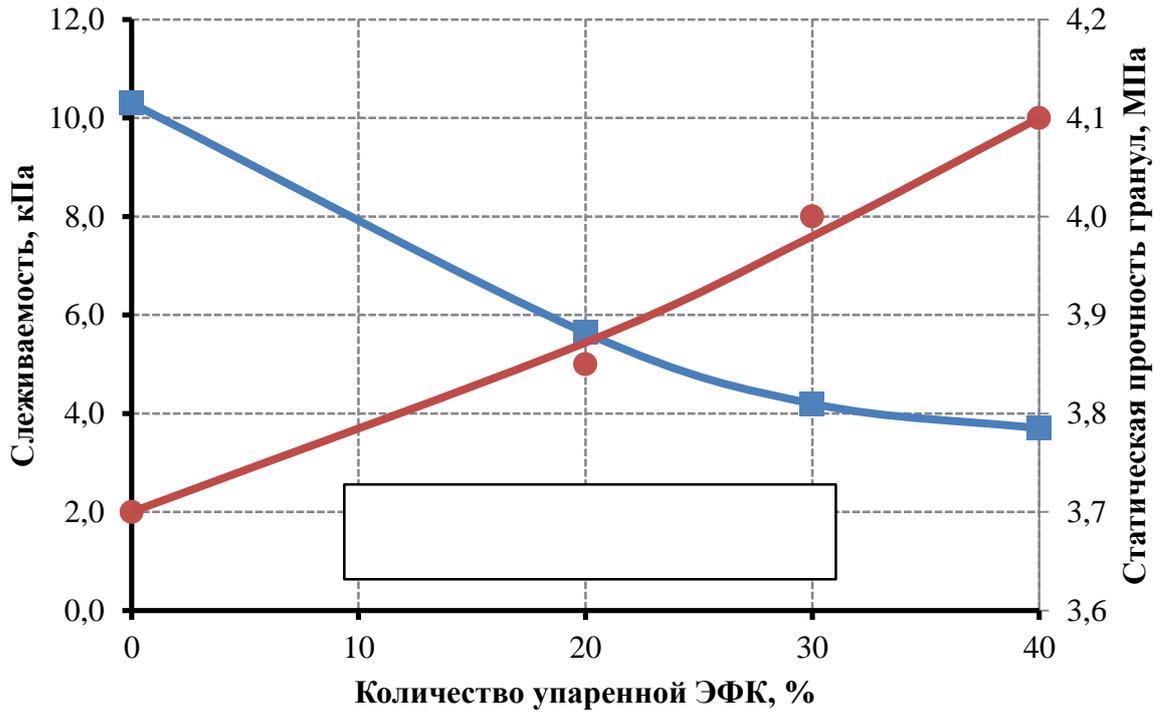


Рис. 1 Зависимость слеживаемости и прочности гранул ДАФ от доли упаренной ЭФК в смеси кислот

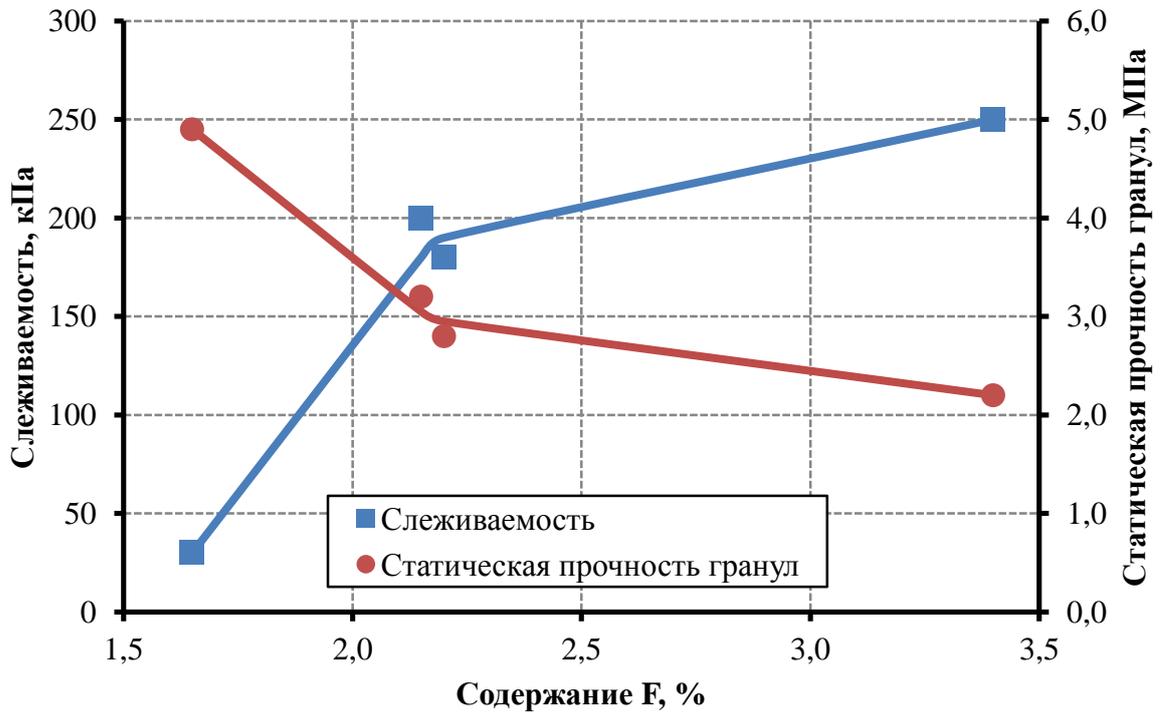


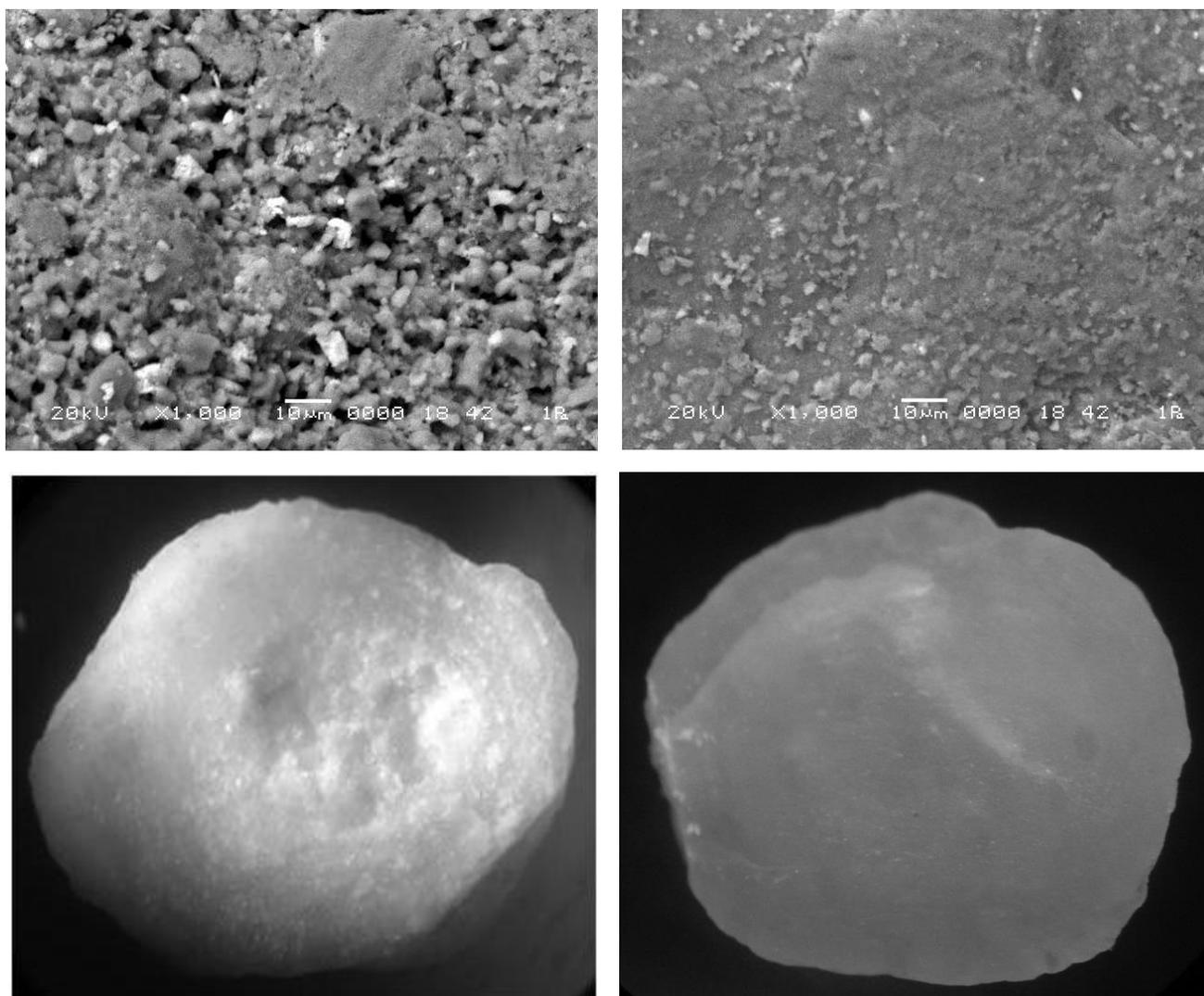
Рис. 2 Зависимость слеживаемости (при увеличении влажности до 2%) и прочности гранул ДАФ от содержания фтора в удобрении

Были исследованы слеживаемость и статическая прочность гранул ДАФ, приготовленного в лабораторных условиях из смесей полугидратной неупаренной (35% P_2O_5) и упаренной (52% P_2O_5) ЭФК с разным процентным содержанием последней. Результаты представлены на рис. 1, из которого видно,

что для обеспечения низкой слеживаемости и высокой прочности гранул, доля упаренной ЭФК должна быть не менее 30%.

Однако увеличение доли неупаренной ЭФК в исходной смеси приводит не только к понижению в ней концентрации P_2O_5 , но и к увеличению содержания фтора в смеси кислот и в удобрении, т.к. массовая доля фтора в неупаренной ЭФК существенно выше, чем в упаренной, и практически весь фтор, за исключением незначительного выноса с отходящими газами, переходит из ЭФК в конечный продукт.

В связи с этим исследовалось влияние содержания фтора на физические свойства ДАФ на образцах удобрений, приготовленных в лабораторных условиях. Установлено, что увеличение массовой доли фтора в ДАФ снижает прочность гранул и увеличивает слеживаемость (рис. 2). Та же закономерность выявлена и при исследовании образцов ДАФ, полученных в производственных условиях.



ДАФ с содержанием
общего фтора более 2%

ДАФ с содержанием
общего фтора менее 1 %

Рис. 3 Поверхности (увеличение $\times 1000$) и срезы (увеличение $\times 25$) гранул ДАФ с разным содержанием фтора

С использованием растровой электронной микроскопии исследована структура поверхностей и срезов гранул ДАФ с различным содержанием фтора, полученных в производственных условиях; результаты представлены на рис. 3. На этих фотографиях видно, что гранулы ДАФ с содержанием фтора менее 1%, в отличие от гранул, содержащих 2% фтора, обладают лучшей, более плотной структурой, поверхность гранул однородная, ровная, более гладкая, скол гранулы также однороден, гранула плотная, монолитная, без видимых агломератов.

Гранулы ДАФ с содержанием общего фтора более 2% отличаются неоднородностью как поверхности, так и объема гранулы. Срез гранулы неоднороден, на фотографии различаются ядро гранулы и поверхностный слой, скол неровный. Поверхность неоднородная, пористая, составлена из более крупных кристаллов.

Выполнен рентгенофазовый анализ образцов ДАФ и аммофоса (МАФ), полученных с использованием неупаренной ЭФК из хибинского апатитового концентрата. Установлено, что фтористые соединения в МАФ представлены в основном кремнефторидами аммония, а в ДАФ – фторфосфатами $\text{NH}_4\text{AlHPO}_4\text{F}_2$ и $\text{NH}_4\text{FeHPO}_4\text{F}_2$.

При производстве ДАФ в водной слабощелочной среде кремнефторид аммония гидролизует по реакции:



Образующийся при гидролизе кремнегель негативно влияет на процессы структурообразования и кристаллизации, снижая прочность фазовых контактов и способствуя образованию более рыхлой и пористой структуры гранул.

Фторид аммония, в свою очередь, вступает в реакцию с аммонизированными фосфатами железа и алюминия:



с образованием аморфного, плохо фильтрующегося и отстаивающегося коллоидного осадка фторфосфата аммония, железа и алюминия.

Из литературных данных известно, что при аммонизации фторсодержащей ЭФК фтор образует аморфные гелеобразные соединения, вследствие чего пульпы становятся более густыми и вязкими. Для обеспечения подвижности пульпы необходимо поддерживать ее более высокую влажность. Повышение влажности пульпы снижает степень пересыщения растворов, что также приводит к уменьшению числа зародышей, снижению скорости кристаллизации и росту размеров кристаллов.

Известно, что присутствие фторида аммония повышает растворимость продуктов аммонизации ЭФК. Кристаллизация ДАФ из растворов фосфатов аммония в присутствии фторида аммония начинается при более высоких значениях pH , чем в случае отсутствия NH_4F , т.е. фторид аммония в определенной степени препятствует кристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Все это позволяет заключить, что увеличение содержания соединений фтора затрудняет протекание процесса массовой кристаллизации при гранулировании, увеличивает время кристаллизации и размер образующихся кристаллов (рис. 3). В результате этого снижается количество фазовых контактов между кристаллами, структура гранул становится более пористой и менее прочной, обеспечивается подвижность в грануле водно-солевых комплексов. Все это приводит к уменьшению прочности гранул и увеличению слеживаемости удобрений.

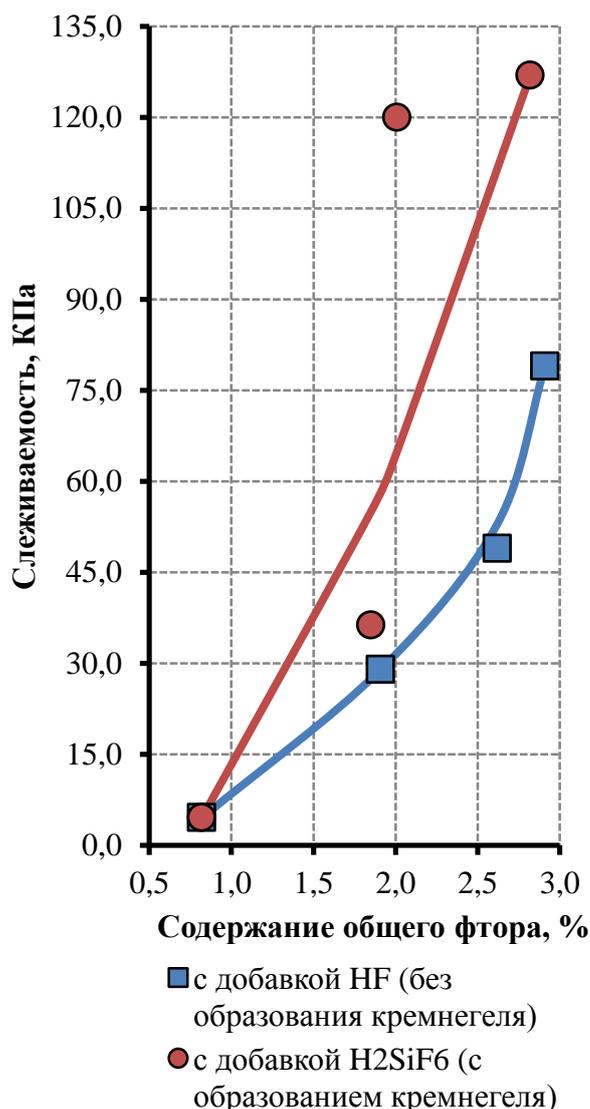
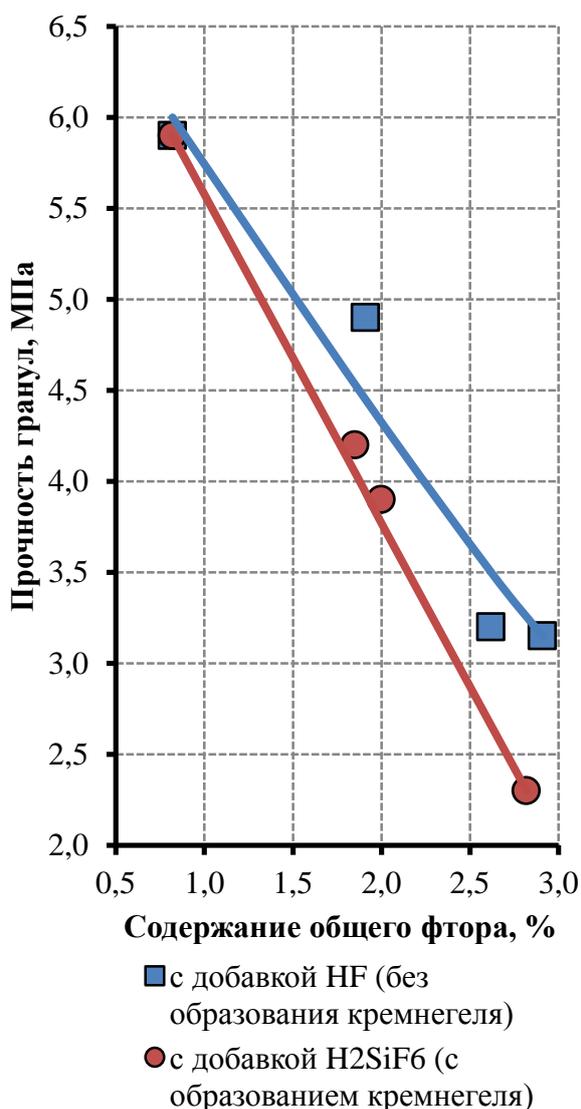


Рис. 4 Зависимость прочности гранул ДАФ от содержания фтора

Рис. 5 Зависимость слеживаемости ДАФ от содержания фтора

Для отдельной оценки степени влияния фтора и кремнегеля на физико-химические и физико-механические свойства гранул в лабораторных условиях были получены образцы ДАФ из упаренной ЭФК с низким содержанием фтора (менее 1%), а также из ЭФК, в которой содержание фтора было искусственно увеличено в одной серии опытов за счет добавки HF, в другой серии – за счет добавки H₂SiF₆. Полученные образцы удобрений исследовались на прочность и слеживаемость, результаты представлены на рис. 4, 5.

Из представленных данных видно, что присутствие кремнегеля вносит свой вклад в ухудшение физико-химических и физико-механических свойств ДАФ – при добавке кремнефтористоводородной кислоты прочность гранул снижается больше, а слеживаемость возрастает в большей степени, чем при том же содержании фтора, введенного в виде плавиковой кислоты. Но все равно, определяющим фактором ухудшения физико-химических и физико-механических свойств ДАФ является увеличение содержания в нем фтора.

Существуют примеси, наличие которых, наоборот, улучшает физико-химические и физико-механические свойства удобрений. К их числу относятся соединения магния. Добавки магнийсодержащих веществ используются для улучшения физико-химических и физико-механических свойств аммиачной селитры, нитроаммофоски и других марок удобрений. В отношении ДАФ такие данные отсутствуют. В связи с этим в лабораторных условиях были приготовлены образцы гранулированного ДАФ с добавкой магния и определены их прочность и слеживаемость (рис. 6).

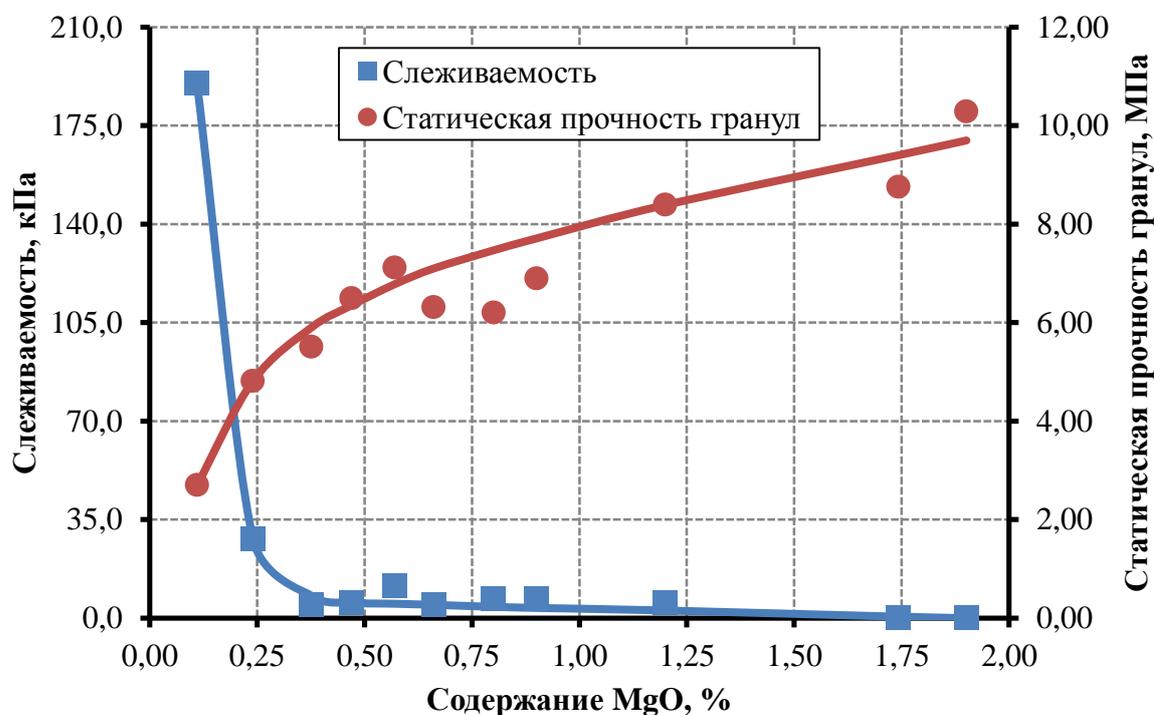


Рис. 6 Зависимость слеживаемости и статической прочности гранул ДАФ от содержания MgO в удобрении

Установлено, что при содержании магния 0,4-0,6% в пересчете на MgO, значительно снижается слеживаемость ДАФ и увеличивается прочность гранул (фоновое содержание магния в ДАФ из хибинского апатита составляет 0,10-0,16% MgO).

На основании полученных в лаборатории данных были проведены опытно-промышленные испытания по использованию соединений магния в производстве ДАФ в качестве структурообразующей модифицирующей добавки. В качестве магнийсодержащей добавки использовался магнезитовый каустический порошок

(оксид магния, получаемый при обжиге природного магнезита $MgCO_3$) марки ПМК-87 (СТО 72664728-003-2008), который вводился в исходную смесь ЭФК. Содержание магния в ДАФ в процессе испытаний изменялось от 0,1% MgO (фоновое значение) до 0,9%. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Табл. 1 Влияние добавки магния на слеживаемость ДАФ

	ДАФ без добавки магния	ДАФ с добавкой магния
Слеживаемость необработанного ДАФ, МПа, средняя (мин/макс)	0,695 (0,007/1,777)	0,172 (0,000/1,377)
Слеживаемость ДАФ, обработанного кондиционирующей смесью, содержащей амины, МПа, средняя (мин/макс)	0,091 (0,005/0,273)	0,007 (0,000/0,063)
Эффективность кондиционирования ДАФ смесью, содержащей амины, %, средняя (мин/макс)	71 (23/95)	91 (64/100)
Прочность гранул ДАФ, МПа, средняя (мин/макс)	6,8 (3,0/8,7)	10,3 (7,1/15,4)
Пористость, %, средняя (мин/макс)	6,0 (5,5/6,5)	2,6 (2,0/3,0)
Содержание воды, %	0,4-0,5	0,8-1,0

Из данных табл. 1 видно, что добавка магния значительно снижает слеживаемость ДАФ и увеличивает прочность гранул. Примерно в два раза снизилась пористость гранул ДАФ, что также свидетельствует об упрочнении структуры гранул. Кроме этого, увеличилась и эффективность поверхностной обработки удобрения кондиционирующими смесями. Это может быть связано со снижением пористости, в результате чего кондиционирующие смеси меньше впитываются внутрь гранул.

Увеличение содержания в ДАФ воды с 0,4-0,5% (без добавки магния) до 0,8-1,0% с добавкой магния не ухудшило его физико-химических и физико-механических свойств. Это связано с тем, что в результате структурообразующего действия соединений магния и увеличения прочности и плотности гранул затрудняется диффузия воды из объема гранул к их поверхности, что замедляет процесс сушки.

В процессе испытания было отмечено, что при введении магниевой добавки происходит явное укрупнение гранул удобрений, что согласуется с литературными данными о том, что соединения магния стимулируют процесс гранулообразования. Это подтверждает предположение о более прочных связях между элементами структуры при гранулообразовании по сравнению с ДАФ без добавок магния.

С помощью системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа IED 22-01 определено распределение элементов по поверхности гранул ДАФ с добавками магния и без. Результаты анализа показали, что добавка магния в несколько раз уменьшает присутствие фтора (с 7-11,6% до 2-4,9%) и кремния (с 0,9-1,5% до 0,19%) на поверхности гранул (табл. 2). Это явление можно объяснить упрочнением и уплотнением структуры гранул и их поверхности за счет ускорения процессов кристаллизации при гранулировании, что затрудняет диффузию водно-солевых комплексов из

объема гранул на поверхность. Вследствие увеличения скорости формирования кристаллической структуры гранул, ее упорядочения и уплотнения, различные примеси, аморфные и медленно кристаллизующиеся, будут заключены внутри гранулы и выход их на поверхность затруднен.

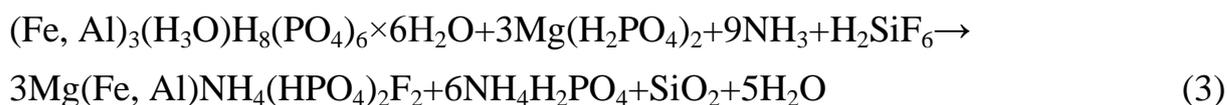
Табл. 2 Содержание фтора и кремния на поверхности гранул ДАФ с добавками MgO и без

Содержание фтора и кремния на поверхности гранул ДАФ	Образцы ДАФ			
	№ 1 без добавки MgO	№ 2 без добавки MgO	№3 с добавкой MgO	№4 с добавкой MgO
Содержание фтора, % _{масс.}	7,07	11,63	4,90	2,15
Содержание кремния, % _{масс.}	0,86	1,55	0,19	0,18

Были проведены сравнительные исследования промышленных образцов ДАФ, произведенных из упаренной ЭФК и из смеси упаренной и неупаренной ЭФК (с преобладанием последней), с добавками магния и без. Установлено, что ДАФ, произведенный из смеси упаренной и неупаренной ЭФК с добавкой магния до уровня $\approx 0,5\%$, не уступает по своим физико-химическим и физико-механическим свойствам (слеживаемость, прочность гранул) удобрению из упаренной кислоты.

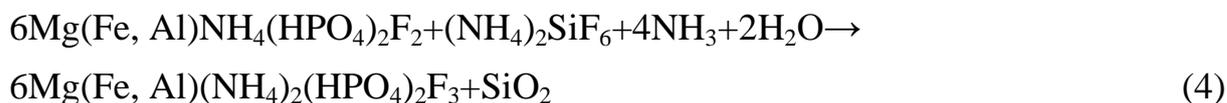
В результате рентгенофазового анализа было установлено, что соединения магния в ДАФ из ковдорского апатита представлены в основном магнийаммонийфосфатом $MgNH_4PO_4 \times H_2O$, – соединением, не растворимым в воде и солевой системе удобрения, образующимся в виде мелкодисперсных кристаллов, которые работают как затравка, дающая центры кристаллизации и способствующая протеканию массовой кристаллизации, образованию гранул с мелкокристаллической структурой, обладающих большой плотностью и прочностью и хорошими физико-химическими и физико-механическими свойствами. Образование магнийаммонийфосфатами кристаллогидратов связывает воду, локально повышает пересыщение растворов, еще больше ускоряет кристаллизацию и способствует образованию множества мелких, прочно связанных между собой кристаллов.

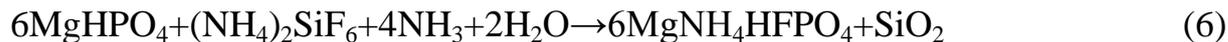
Кроме того, из литературных данных известно, что магний снижает содержание в аммонизированных пульпах водорастворимых соединений фтора, связывая их в нерастворимые комплексы:



В отличие от аморфных комплексных фторофосфатов железа, алюминия и аммония, соединение $Mg(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2F_2$ хорошо кристаллизуется.

При дальнейшей аммонизации образуются соединения типа $Mg_n(Fe, Al)(NH_4)_2(HPO_4)_2F_{2n+1}$ и фторид-фосфат магния и аммония:





Водонерастворимые, мелкодисперсные, хорошо закристаллизованные сложные фторфосфаты магния, железа, алюминия и аммония не только связывают водорастворимый фтор, но также служат затравкой и ускоряют процессы кристаллизации, способствуя образованию гранул с прочной мелкокристаллической структурой.

Исследования образцов ДАФ, приготовленных из ЭФК из хибинского апатита с добавками магния, подтвердили, что доля водорастворимого фтора в удобрении уменьшается с ростом содержания MgO (рис. 7).

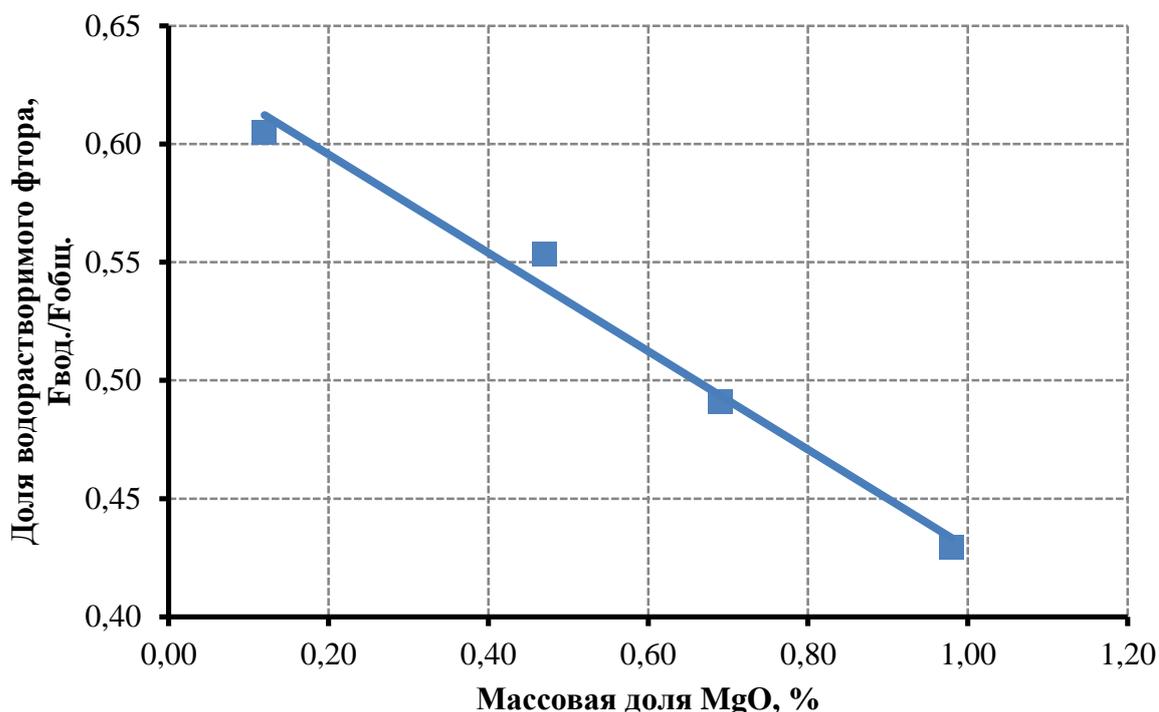
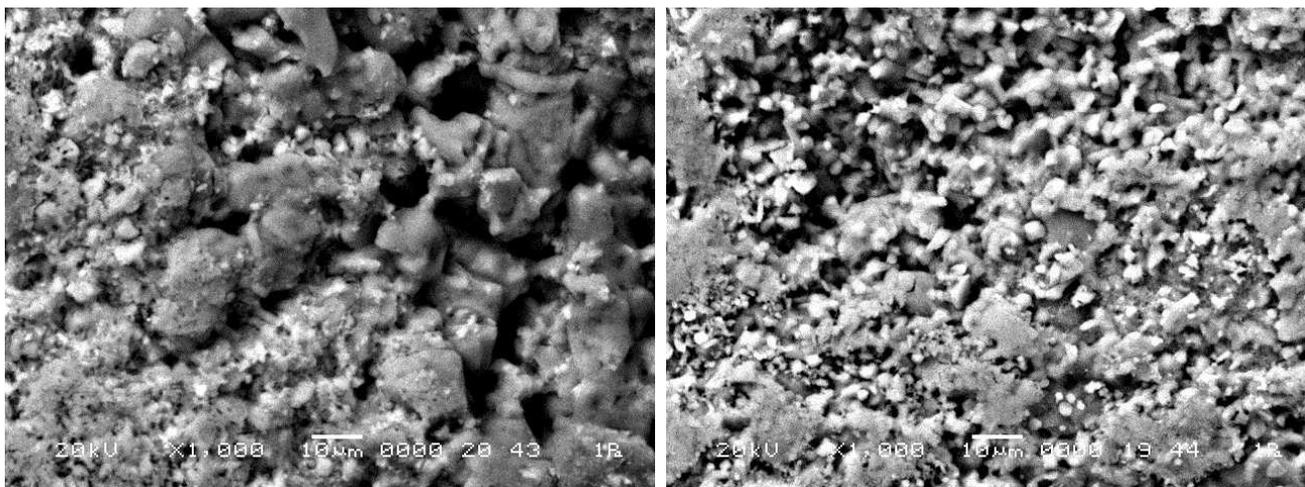


Рис. 7 Зависимость доли водорастворимого фтора ($F_{\text{вод.}}/F_{\text{общ.}}$) в ДАФ от содержания в нем магния

Проведенные сравнительные исследования структуры поверхности гранул ДАФ показали, что гранулы с добавками магния обладают лучшей, более плотной и менее пористой структурой, составлены из кристаллов меньших размеров, поверхность гранул более однородная (рис. 8).



ДАФ без добавления магнезита

ДАФ с добавкой магнезита (до 0,5% MgO)

Рис. 8 Электронные фотографии поверхности гранул ДАФ (увеличение $\times 1000$)

На основании проделанных работ предложено использовать магнийсодержащие добавки для улучшения свойств удобрений на основе фосфатов аммония. Получен патент РФ №2471756 «Способ снижения слеживаемости удобрений на основе фосфатов аммония».

В главе 3 представлены результаты исследований по определению норм оптимального технологического режима производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК.

Предложено проводить аммонизацию смеси кислот в две стадии: первая – при атмосферном давлении, вторая – при повышенном давлении. Это позволило распределить тепло нейтрализации равномерно, т.е. избежать выбросов аммиака из-за перегревов и гидроударов. Часть воды испаряется до поступления в БГС, что упрощает сушку продукта. Другая часть воды под давлением удерживается в пульпе в ТР, что позволяет за счет тепла нейтрализации упаривать ее до более низкой влажности без ухудшения текучести.

В связи с этим важно определить долю неупаренной ЭФК в смеси, поступающей на нейтрализацию, а также способ аммонизации. Экспериментально установлено, что доля упаренной кислоты (52% P_2O_5) должна составлять не менее 30% (см главу 2). Тогда содержание P_2O_5 в смеси кислот составит примерно 40-41%, а с учетом разбавления абсорбционной жидкостью – 36-38%.

Большое значение имеет также величина мольного отношения (МО) $NH_3:NH_3PO_4$ в пульпе и, соответственно, в готовом продукте. Если на первой ступени нейтрализации (при двухступенчатой схеме аммонизации ЭФК) оптимальное значение МО составляет $1,4 \pm 0,05$, исходя из условий максимальной подвижности пульпы, то на второй ступени нейтрализации (ТР) и в готовом продукте оптимальное МО должно составлять $1,70 \pm 0,05$ с учетом обеспечения приемлемых физико-химических и физико-механических свойств продукта и снижения выделений аммиака в газовую фазу.

На основании проведенных исследований были определены оптимальные значения параметров технологического режима производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК, обеспечивающие максимальную в данных условиях производительность, хорошие физико-химические и физико-механические свойства продукта, низкие удельные расходы сырья и энергоресурсов и эффективную очистку отходящих газов.

Большое значение имеет производительность технологической системы, позволяющая вести процесс по замкнутой (бессточной) схеме, предполагающей эффективную газоочистку и полную переработку абсорбционной жидкости. В связи с этим была разработана методика расчета производительности, исходя из расхода кислоты, достаточного для поглощения выделяющегося при сушке аммиака.

В главе 4 описаны разработанная на основе вышеуказанных исследований аппаратурно-технологическая схема производства ДАФ и результаты ее внедрения в промышленность. Схема бессточная, с высокоэффективной газоочисткой, твердые и жидкие отходы также отсутствуют. Для узла нейтрализации предложена двухступенчатая схема (рис. 9)

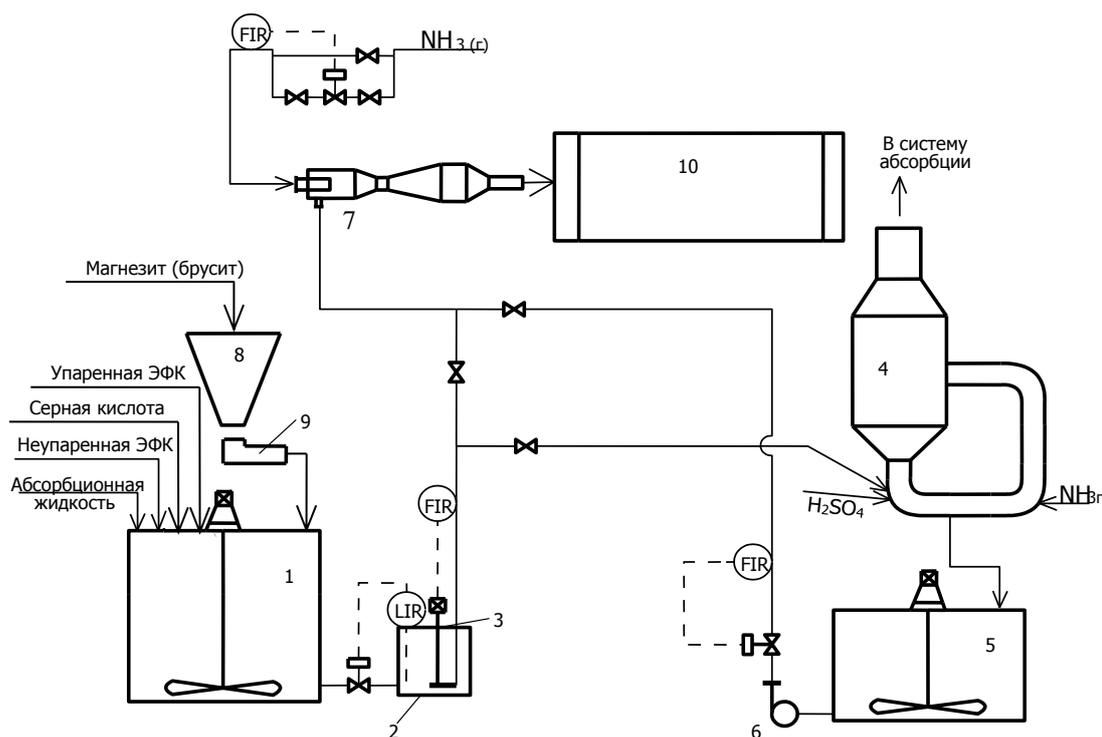


Рис. 9 Принципиальная схема нейтрализации ЭФК

1 – сборник смеси кислот и абсорбционной жидкости; **2** – расходный бак; **3** – погружной насос; **4** – аппарат САИ; **5** – сборник пульпы; **6** – насос подачи пульпы в ТС; **7** – трубчатый реактор (ТР); **8** – бункер магнезита; **9** – дозатор магнезита; **10** – барабанный гранулятор-сушилка (БГС).

Согласно предлагаемому способу в скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) подается большая часть аммиака с получением пульпы малой вязкости и с меньшей, чем в трубчатом реакторе, температурой и большей влажностью. Это

приводит, во-первых, к возможности транспортирования пульпы между САИ и ТР, а во-вторых, к минимальным потерям аммиака в САИ. После ТР получается вязкая, малотекучая, но уже диспергированная пульпа, из которой можно легко гранулировать продукт требуемого химического состава (рис. 9).

Основные преимущества предлагаемой схемы САИ-ТР-БГС:

- испарение части воды в САИ, т.е. уменьшение поступления ее в БГС;
- возможность использования менее концентрированных кислот при той же производительности;
- меньшее отложение шламов в пульпопроводе после ТР;
- возможность переработки газообразного аммиака с избыточным давлением 3 ати, что создает условия для охлаждения готового продукта за счет испарения жидкого аммиака.

Совокупность этих факторов приводит к возможности увеличения производительности производства ДАФ, стабилизации технологического процесса и свойств готового продукта.

На данный способ получения ДАФ с двухстадийной аммонизацией получен патент ЕАПВ №016144.

Узловыми аппаратами являются трубчатый реактор и сушилка-гранулятор, конструкции которых доработаны применительно к особенностям этой технологии.

Конфузорно-диффузорный ТР позволяет оптимизировать смешение кислоты и аммиака с минимальным обрастанием внутренней поверхности корпуса и проскоком аммиака. Именно на такой конструкции ТР на ООО «БМУ» и была впервые пущена в работу технологическая система по получению ДАФ методом двухстадийной аммонизации с последующим гранулированием в БГС.

Применение ТР для распыливания пульпы непосредственно в БГС требует уплотнения «завесы» ретурного материала, причем, как показали исследования, эта плотность должна изменяться по длине барабана.

В первой по ходу материала зоне БГС происходит напыление пульпы на гранулы, т.е. их рост, а также образование новых мелких частиц. Во второй зоне идет стабилизация образовавшихся кристаллов при достаточно высокой влажности гранул и частичная их досушка. В третьей зоне сформировавшиеся гранулы досушиваются до заданной влажности продукта. Эффективность процессов, проходящих в каждой из этих зон, зависит от времени пребывания в них материала (объема зон) и плотности завесы.

На основании изложенных в этой работе материалов были разработаны исходные данные для проектирования технического перевооружения технологических систем цеха фосфорных удобрений (ЦФУ) ООО «Балаковские минеральные удобрения». Данная технология реализована на указанном предприятии и используется в настоящее время. Внедрение ее позволило

значительно увеличить производительность и снизить расходные нормы по сырью и энергоресурсам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние содержания магния и фтора на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ, получаемого из хибинского апатита. Методами рентгенофазового и химического анализов установлено, что фтор и магний включены в состав ДАФ в виде фторфосфатов железа, алюминия, магния и аммония $Mg(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2F_2$; в удобрении содержится кремнегель $SiO_2 \times nH_2O$, образующийся при гидролизе кремнефторида аммония.

2. Исследовано влияние содержания магния на прочность гранул и слеживаемость ДАФ, получаемого из ковдорского апатита. Методом рентгенофазового анализа установлено, что соединения магния представлены, в основном, в виде магнийаммонийфосфата $MgNH_4PO_4 \times H_2O$.

3. Предложен механизм, объясняющий положительное влияние небольших (порядка 0,5%) добавок магния на снижение слеживаемости и увеличение прочности гранул ДАФ. Получен патент РФ №RU2471756C1 «Способ снижения слеживаемости удобрений на основе фосфатов аммония».

4. Обоснована, разработана и успешно внедрена на ООО «Балаковские минеральные удобрения» технология ДАФ на базе смеси упаренной (52% P_2O_5) и неупаренной (35% P_2O_5) фосфорных кислот, содержащей 36-42% P_2O_5 (патент ЕАПВ №016144), с использованием метода двухстадийной аммонизации газообразным аммиаком смеси кислот и гранулирования в аппарате БГС, определены оптимальные значения параметров технологического режима. Экономический эффект составил 756,3 млн. руб./год при мощности производства ДАФ 1152 тыс. тонн ф.м./год.

5. Разработаны и конструкционно реализованы конфузорно-диффузорный трубчатый реактор, обеспечивающий улучшенное смешение реагентов и специальная внутренняя насадка для БГС, создающая регулируемую по длине аппарата «завесу» частиц твердого материала. На разработки получены патенты РФ №RU2371424C1 и №RU2450854C1.

6. Разработана методика расчета производительности технологической системы, учитывающая взаимовлияние степени аммонизации и влагосодержания пульпы.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Гришаев И.Г., Норов А.М., Гумбатов М.О. Современные реакторы в производстве фосфатов аммония // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. №11. С. 10-13.

2. Гришаев И.Г., Норов А.М. Производительность барабанного гранулятора-сушилки и качество фосфатов аммония // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. №5. С. 22-23.

3. Норов А.М., Гришаев И.Г., Малявин А.С. и др. Технология гранулированного диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. 2011. Т. 12, №10. С. 589-593.

4. Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С. и др. Влияние концентрации ЭФК и содержания в ней примесей фтора и магния на физические свойства фосфатов аммония // Химическая технология. 2012. Т. 13, №10. С. 577-586.

5. Норов А.М., Малявин А.С., Овчинникова К.Н. и др. Разработка норм оптимального технологического режима производства гранулированного диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. 2012. Т. 13, №11. С. 641-647.

6. Евграшенко В.В., Норов А.М. Разработка систем абсорбции в производстве минеральных удобрений // Химическая промышленность сегодня. 2012. №12. С. 45-47.

7. Гришаев И.Г., Норов А.М. Выбор производительности технологической системы производства минеральных удобрений в зависимости от качества исходного сырья // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2013. №8. С. 27-28.

8. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В., Норов А.М. Фазовый состав диаммонийфосфата // Химическая технология. 2013. №7. С. 385-393.

9. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Гришаев И.Г. и др. Возможности интенсификации производства комплексных фосфорсодержащих удобрений // Химическая техника. 2011. №10. С. 10-15.

10. Бушуев Н.Н., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Норов А.М. Особенности фазового состава диаммонийфосфата (ДАФ) производства ООО «Балаковские минеральные удобрения» // Труды НИУИФ, М., 2009.

11. Патент РФ №RU 2360729 С1. Трубочатый реактор для получения пульпы фосфатов аммония/И.Г. Гришаев, А.М. Норов, В.И. Голоус, Н.И. Никитин, опубл. 10.07.2009.

12. Патент РФ №RU 2371424 С1. Способ получения гранулированных фосфатов аммония/И.Г. Гришаев, А.М. Норов, В.В. Евграшенко, М.М. Ахметшин, Н.И. Никитин, опубл. 27.10.2009.

13. Патент ЕАПВ №016144. Способ получения гранулированного диаммонийфосфата/В.В. Давыденко, И.Г. Гришаев, А.М. Норов, В.М. Кленичев, М.М. Ахметшин, А.Б. Грибков, опубл. 28.02.2012.

14. Патент РФ №RU 2450854 С1. Способ гранулирования фосфатов аммония и устройство для его осуществления/И.Г. Гришаев, А.М. Норов, А.Б. Грибков, А.С. Малявин, опубл. 20.05.2012.

15. Патент РФ №RU 2471756 С1. Способ снижения слеживаемости удобрений на основе фосфатов аммония/Ю.Д. Черненко, А.М. Норов, К.Н. Овчинникова, А.С. Малявин, Г.С. Размахнина, Д.А. Пагалешкин, И.Г. Гришаев, А.Б. Грибков, опубл. 10.01.2013.