

*П. В. Классен, И. Г. Гришаев*

# ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ



*П.В.Классен, И.Г.Гришаев*

# ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ



МОСКВА «ХИМИЯ» 1990

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

ББК 6П7.2  
К 476  
УДК 631.82 : 66.011

Рецензент: д-р техн. наук проф. В. И. Коновалов

**Классен П. В., Гришаев И. Г.**

**К 476** Основные процессы технологии минеральных удобрений. — М.: Химия, 1990. — 304 с.: ил.

ISBN 5-7245-0535-5.

Показаны общность и специфика технологических процессов. Основное внимание обращено на новые способы растворения фосфатного сырья в минеральных кислотах, разделения суспензии, аммонизации жидкостей и твердых частиц, гранулирования, классификации и дробления гранул. Рассмотрены приемы эффективной эксплуатации и увеличения надежности основных типов оборудования и технологических линий в целом, принципы выбора их структуры и производительности.

Для инженерно-технических работников промышленности минеральных удобрений.

**К**  $\frac{2803010000-040}{050(01)-90}$  40—90

**ББК 6П7.2**

ISBN 5-7245-0535-5

© П. В. Классен, И. Г. Гришаев, 1990 г.

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

# Оглавление

## Предисловие

5

## Глава 1

### ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ КАК СОВОКУПНОСТЬ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ПРОЦЕССОВ

7

- 1.1. Аппаратурно-технологические схемы и их системные свойства 7
- 1.2. Структура технологических систем 23
- 1.3. Общие закономерности технологических процессов 24
- 1.4. Эффективность функционирования технологических систем 28

## Глава 2

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

36

- 2.1. Растворение фосфатного сырья в минеральных кислотах и кристаллизация сульфата кальция 36
- 2.1.1. Особенности растворения при получении различных продуктов 39
- 2.1.2. Пенообразование при растворении 44
- 2.1.3. Общие закономерности растворения 49
- 2.1.4. Кристаллизация сульфата кальция 53
- 2.1.5. Направления совершенствования процессов растворения и кристаллизации 64
- 2.2. Аммонизация кислот в системе газ — жидкость 75
- 2.2.1. Основные характеристики процесса аммонизации 75
- 2.2.2. Аппараты для газожидкостной аммонизации 78
- 2.3. Аммонизация кислот на твердом носителе 84
- 2.3.1. Истечение газа в слой зернистого материала 84
- 2.3.2. Кинетика аммонизации гранул 89
- 2.3.3. Барабанный аммонизатор-холодильник 92
- 2.4. Опыт эксплуатации и надежность реакторов 96

## Глава 3

### ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

99

- 3.1. Некоторые свойства суспензий 99
- 3.2. Осаждение твердых частиц в поле сил тяжести 103
- 3.3. Осаждение твердых частиц под действием центробежной силы 109
- 3.4. Фильтрация суспензий 112

## Глава 4

### ПРОЦЕССЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

118

- 4.1. Особенности концентрирования в технологии удобрений 118
- 4.2. Основы теплопередачи при концентрировании растворов и суспензий 120
- 4.3. Выпарные аппараты поверхностного типа 123
- 4.4. Выпарные аппараты контактного типа 130

## Глава 5

### ПРОЦЕССЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ, СУШКИ И ОХЛАЖДЕНИЯ

133

- 5.1. Методы гранулирования минеральных удобрений 134
- 5.2. Гранулирование окатыванием 135
- 5.2.1. Механизм гранулообразования 135
- 5.2.2. Влияние технологических параметров на процесс гранулирования 142



5.2.3. Аппараты для гранулирования методом окатывания	150
5.3. Гранулирование распыливанием жидкости на поверхность частиц	162
5.3.1. Механизм гранулообразования и кинетика сушки пульп на поверхности гранул	162
5.3.2. Режимы гранулирования в псевдооживленном и падающем слоях	169
5.3.3. Грануляторы с псевдооживленным слоем и барабанные грануляторы-сушилки	172
5.4. Гранулирование диспергированием расплавов во встречном потоке воздуха	185
5.4.1. Теплообмен и кристаллизация капель расплава в противотоке воздуха	185
5.4.2. Технологические параметры гранулирования в башнях	188
5.4.3. Охлаждение гранул в аппаратах с псевдооживленным слоем	190
5.5. Гранулирование прессованием	198
5.5.1. Сыпучесть порошков и минимальная скорость прокатки	199
5.5.2. Аэродинамика порошков и максимальная скорость прокатки	201
5.5.3. Режимы прессования	205
5.5.4. Оборудование для гранулирования прессованием	207
5.6. Опыт эксплуатации и надежность грануляторов	209

## Глава 6

### МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ 213

6.1. Грохочение	213
6.2. Пневмокласификация по размерам	217
6.3. Дробление в ударно-центробежных машинах	223
6.4. Опыт эксплуатации и надежность дробильно-сортировочного оборудования	232

## Глава 7

### ПРОЦЕССЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ 234

7.1. Поверхностные модификаторы и механизм их действия	234
7.2. Режимы покрытия пленками	238
7.3. Условия достижения равномерности покрытия	241

## Глава 8

### ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ 244

8.1. Состав, особенности образования и очистки отходящих газов	245
8.2. Конструкции абсорбционных аппаратов	250
8.3. Гидравлическое сопротивление абсорбционных аппаратов	256
8.4. Массопередача в абсорбционных аппаратах	260
8.5. Способы пылеулавливания и аппараты для очистки запыленных газов	262

## Глава 9

### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛИНИЙ 269

9.1. Совершенствование процессов и аппаратов	269
9.2. Оптимизация совокупного функционирования аппаратов в технологической линии	271
9.3. Повышение надежности работы оборудования	276
9.4. Выбор производительности технологической линии	282
9.5. Выбор структуры технологической линии	283

Библиографический список	288
--------------------------	-----

Предметный указатель	299
----------------------	-----

# Предисловие

Решениями XXVII съезда КПСС [1] предусмотрено дальнейшее увеличение выпуска минеральных удобрений при одновременном улучшении их качества. В 1990 г. должно быть выпущено 41—43 млн. т (в пересчете на питательные вещества) простых и комплексных удобрений. Производство минеральных удобрений в нашей стране, пройдя в X и XI пятилетках период бурного экстенсивного роста, сопряженного с поиском и становлением новых промышленных технологий, в настоящее время базируется на нескольких типовых технологических схемах. Дальнейшее развитие отрасли пойдет, очевидно, по пути совершенствования этих схем, приспособления их к новым источникам сырья, что должно привести к более полному удовлетворению возрастающих требований потребителя к качеству конечной продукции.

Для технического прогресса отрасли необходимо постоянное использование последних достижений науки и техники, применение инженерных методов расчета процессов технологии с учетом их специфики, обмен опытом эксплуатации.

За последние годы вышло несколько книг отечественных и зарубежных авторов, которые посвящены процессам химической технологии. В них на основе общепринятой классификации рассмотрены типовые процессы и аппараты, а также методы их расчета. Однако этого недостаточно для разработки и эксплуатации технологических схем получения минеральных удобрений, имеющих свою специфику, обусловленную свойствами сырья и требованиями к качеству продукта. Особенности технологии минеральных удобрений являются: склонность к осаждению твердой фазы из пульп, образованию пыли из твердой фазы, коррозионная и адгезионная активность сред, термолабильность продукта, его гигроскопичность и слеживаемость.

Описанию отдельных процессов технологии удобрений (фильтрация, выпаривание, гранулирование, сушка) посвящены самостоятельные издания или диссертационные работы, но они касаются частных вопросов совершенствования тех или иных процессов и не учитывают их взаимного влияния в технологической линии. Методология оценки эффективности совокупного взаимодействия процессов технологии минеральных удобрений разработана недостаточно. Некоторые процессы и аппараты из-за их специфичности и новизны вообще не описаны, другие описания мало доступны для широкого круга читателей. Сведения об опыте эксплуатации отдельных видов оборудования и линий отсутствуют.

Авторы надеются, что предлагаемая читателю книга в какой-то мере позволит устранить этот пробел. В ней впервые проведена классификация процессов технологии минеральных удобрений по группам, формирующим один из показателей качества продукта. Особенности каждой группы рассмотрены с учетом влияния смежных процессов. Даны инженерные методики расчета соответствующей аппаратуры с указанием основных эмпирических коэффициентов или описанием способов их определения. Обсуждены физические закономерности наблюдаемых в промышленности явлений, даны рекомендации по организации процессов, устранению возникающих отклонений в работе оборудования. Общеизвестные процессы, применяемые в технологии минеральных удобрений, в книге подробно не рассматриваются. Упор сделан на специфику процессов, их взаимовлияние, расчет оптимальных режимов функционирования технологической линии в целом и пути повышения ее эффективности.

Таким образом, в одном издании собран тот минимум материала, в том числе и малодоступного который обеспечивает без привлечения других литературных источников формирование представления о процессах и аппаратах технологии минеральных удобрений.

Главы 3, 4, 8 написаны П. В. Классеном, главы 1, 5, 7 и 9 — И. Г. Гришаевым, главы 2 и 6 — совместно.

Авторы глубоко признательны рецензенту книги проф. В. И. Коновалову за ценные указания и полезные замечания. Считаем, что книга, являясь первым опытом в данной отрасли, не может быть совершенной, и просим присылать свои замечания и пожелания, которые будут с благодарностью приняты.

# ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ КАК СОВОКУПНОСТЬ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ПРОЦЕССОВ

## 1.1. АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И ИХ СИСТЕМНЫЕ СВОЙСТВА

В настоящее время в промышленном масштабе производятся азотные (аммиачная селитра, карбамид, сульфат аммония, кальциевая и натриевая селитры), фосфорные (простой и двойной суперфосфаты), калийные (хлорид и сульфат калия) и комплексные (нитрофоска, нитроаммофоска, фосфаты аммония) минеральные удобрения. Технология их получения в зависимости от используемого сырья, качества конечного продукта, степени отработанности процесса, наличия требуемого оборудования, экологических условий в точке строительства завода и других показателей реализуется по различным схемам.

**Азотные удобрения.** Аммиачную селитру получают нейтрализацией 45—58%-й азотной кислоты газообразным аммиаком, выпаркой раствора нитрата аммония и гранулированием образовавшегося плава.

Кислота и аммиак, подогретые до 60—80 °С, взаимодействуют в аппарате ИТН (с использованием тепла нейтрализации) при поддержании слабокислой среды. Температура реакционной смеси достигает 125—135 °С, давление — 120 кПа, содержание  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — от 62—65% (для кислоты концентрацией 45—49%) до 84% (для кислоты концентрацией 56%).

Полученный раствор упаривают под разрежением в одну—три ступени до плава концентрацией 98,4—98,6%, а затем доупаривают при атмосферном давлении до 99,7%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Плав поступает в грануляционную башню, продуваемую воздухом из расчета 8—10 м<sup>3</sup> на 1 кг продукта, откуда гранулы выгружают при 70—90 °С и направляют на охлаждение, рассев и опудривание.

В агрегатах большой мощности АС — 67 (рис. 1-1) и АС — 72 концентрированную азотную кислоту подогревают до 75—80 °С, а аммиак — до 120—125 °С. При этом получают раствор аммиачной селитры концентрацией 94—96% при температуре 160—170 °С. Выпарку проводят в одну ступень с подогревом воздухом и паром. Отходящие из нейтрализатора и выпарного аппарата пары промывают раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Плав при температуре 190 °С разбрызгивают в башне, гранулируют и охлаждают до 125—130 °С, а затем в псевдоожиженном слое до 45—55 °С.

Карбамид получают синтезом из  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , постадийной дистилляцией растворов с выделением непрореагировавших веществ, выпариванием раствора до плава, гранулированием его и кондиционированием продукта. Технологические схемы получения карбамида отличаются способами дистилляции и исполь-

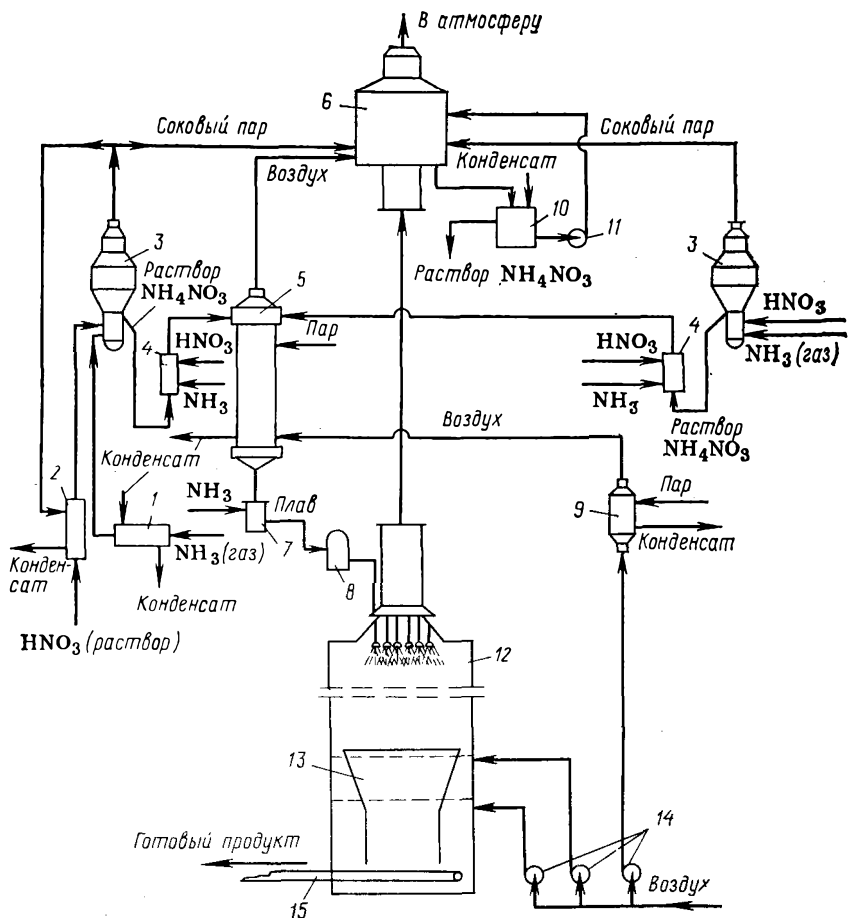


РИС. 1-1. Схема производства аммиачной селитры в агрегате АС—67:

1, 2, 9 — подогреватели; 3 — нейтрализатор; 4 — донейтрализатор; 5 — выпарной аппарат; 6 — промывной скруббер; 7 — гидрозатвор; 8 — фильтр; 10 — емкость; 11 — центробежный насос; 12 — грануляционная башня; 13 — холодильник КС; 14 — вентиляторы; 15 — транспортер

зования непрореагировавших  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , а также способами получения товарного продукта из растворов.

Все шире применяют разнообразные схемы с полной рециркуляцией, т. е. возвратом в процесс всего избыточного аммиака и диоксида углерода. Возврат горячих газов после дистилляции сопряжен с затруднениями вследствие возможности засорения трубопроводов твердым карбаматом аммония и коррозии компрессора. В связи с этим наибольшее распространение получили схемы с полным жидкостным рециклом.

Синтез ведут в колоннах при давлении 18—20 МПа и температуре 185—195 °С в течение 30—40 мин. Степень конверсии  $\text{CO}_2$  достигает 60—

70%. Плав дросселируют до 1,6—2 МПа и направляют в колонну дистилляции I ступени, где отгоняют аммиак, диоксид углерода и пары воды, поступающие в колонну фракционирования. Здесь конденсируются пары воды и небольшое количество аммиака, образуются соли аммония, растворяющиеся в аммиачной воде, которую направляют на орошение колонны. Жидкость возвращают на I ступень дистилляции, а очищенный аммиак при 45—65 °С поступает в конденсатор, где сжижается, а затем возвращается на синтез (на схеме не показано).

Образующийся в колоннах дистилляции I ступени и фракционирования раствор углеаммонийных солей дросселируют до 0,2—0,5 МПа и направляют в дистилляционную колонну II ступени, где при 110 °С полностью отгоняют аммиак и разлагают карбамат аммония. Раствор после этой стадии содержит 60—80% карбамида. Газ после II ступени дистилляции охлаждают и конденсируют, затем обрабатывают в промывной колонне. Здесь при 2—2,5 МПа и 95 °С поглощается до 90% CO<sub>2</sub>, а остальная часть — при 45 °С в верхней части колонны. Концентрированный раствор углеаммонийных солей сжимают до 20 МПа и направляют в смеситель колонны синтеза. Более подробно процессы синтеза и дистилляции описаны в работе [2], технологическая схема представлена на рис. 1-2.

Раствор карбамида после дистилляции направляют на выпарку, проводимую в две стадии: при температуре 118—120 °С и давлении 22—27 кПа до концентрации карбамида 92—93% и при 135—140 °С и 3 кПа до концентрации 99,5—99,8%. Плав гранулируют и охлаждают в башне, затем рассеивают гранулы и кондиционируют их с поверхности.

**Фосфорные удобрения.** Если азотные удобрения получают из газов (аммиак, диоксид углерода) и жидкостей (азотная кислота), то фосфорные и калийные — из жидкостей (вода, серная, азотная, фосфорная кислоты) и порошков (апатит, фосфориты, силвинит и другие руды).

Применяемый в промышленности камерный метод производства простого суперфосфата представлен схемой на рис. 1-3.

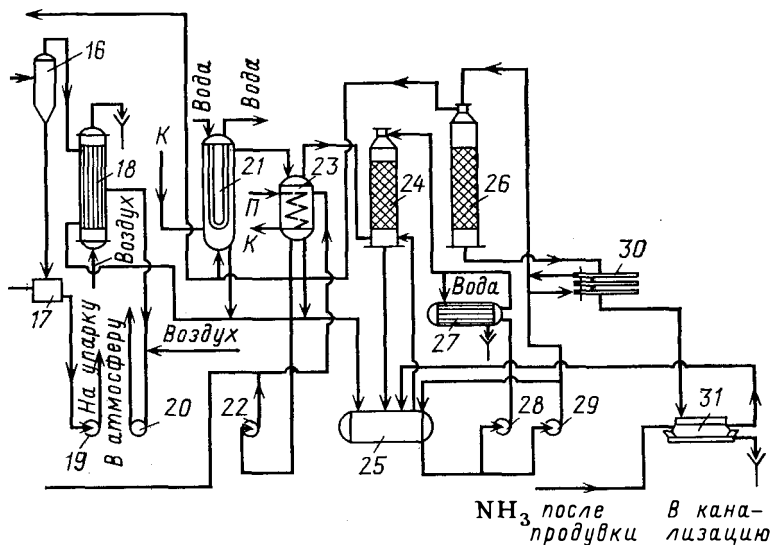
Процесс производства включает смешение серной кислоты и концентрата фосфорсодержащей руды в течение 5—7 мин, выдерживание смеси в течение 1—2 ч при температуре 110—120 °С до затвердевания (на схеме не показано). Смесь выгружают на склад, где охлаждают до 40—50 °С и периодически перемешивают в течение 7—10 сут. Степень разложения за это время увеличивается с 84—86 до 90—94%. Продукт смешивают с кальцийсодержащими добавками для нейтрализации свободной кислоты, гранулируют методом окатывания, сушат, выделяют товарную фракцию, охлаждают ее, а крупную фракцию дробят и вместе с мелкой возвращают в процесс. Отработанный сушильный агент очищают от пыли и фтора и выбрасывают в атмосферу.

Двойной суперфосфат производят в две стадии. Вначале получают фосфорную кислоту, наиболее распространенная технология которой основана на процессах экстракции и фильтрации.

Порошок фосфатов и серную кислоту смешивают в экстракторе в течение 5—6 ч. В зависимости от гидродинамических и температурных условий в различных зонах аппарата происходит разложение сырья и кристаллизация сульфата кальция (фосфогипса). Температуру, например 75—78 °С в дигидратном процессе для апатита, поддерживают охлаждением пульпы воздухом либо в вакуум-испарителе. Образующиеся фтористые газы проходят абсорб-







раствора карбамида; 16 — вакуум-испаритель; 18, 21 — конденсаторы I и II ступеней; 20 — вакуум-насос; 23 — напорный бак с подогревом; 24 — абсорбер; 25 — сборник растворов аммонийных солей; 26 — десорбер; 27, 30 — теплообменник; 31 — испаритель; п — пар; к — конденсат

в барабанной сушилке. Наибольшее распространение получил способ одновременного гранулирования и сушки пульпы двойного суперфосфата влажностью 30—40% во вращающемся барабане с насадкой (БГС), используемый также в технологии комплексных удобрений.

**Калийные удобрения.** Основное в нашей стране калийное удобрение — хлорид калия производят двумя способами: флотационным и растворением с раздельной кристаллизацией. Флотационным способом перерабатывают сильвинитовые руды: предварительно выделяют глинистый шлам, затем разделяют KCl и NaCl. Технологическая схема зависит от содержания нерастворимого остатка в исходных сильвинитовых рудах, а также от степени их измельчения.

Рассмотрим, например, схему с предварительной флотацией глинистого шлама (рис. 1-6). Руду измельчают в мельнице мокрого помола, рассеивают на сите, глинистый шлам флотируют. После перемешивания пенного продукта без дополнительной подачи реагентов пульпу (Ж: Т=1,6—2,0) осветляют в сгустителе, шлам промывают и откачивают в отвал, а осветленный раствор — в производственный цикл.

Сильвинитовую пульпу после шламовой флотации подвергают основной флотации. Пенный продукт после перемешивания является концентратом хлорида калия, который обезвоживают в центрифуге и направляют на сушку. Готовый продукт содержит 93—95% KCl при степени извлечения из руды 90—92%. Галитовые хвосты (Ж: Т=2,4—2,8) разделяют на две фракции: крупную фильтруют на вакуум-фильтре, а мелкую предварительно сгущают до Ж: Т=0,8—1,2, а затем тоже фильтруют.

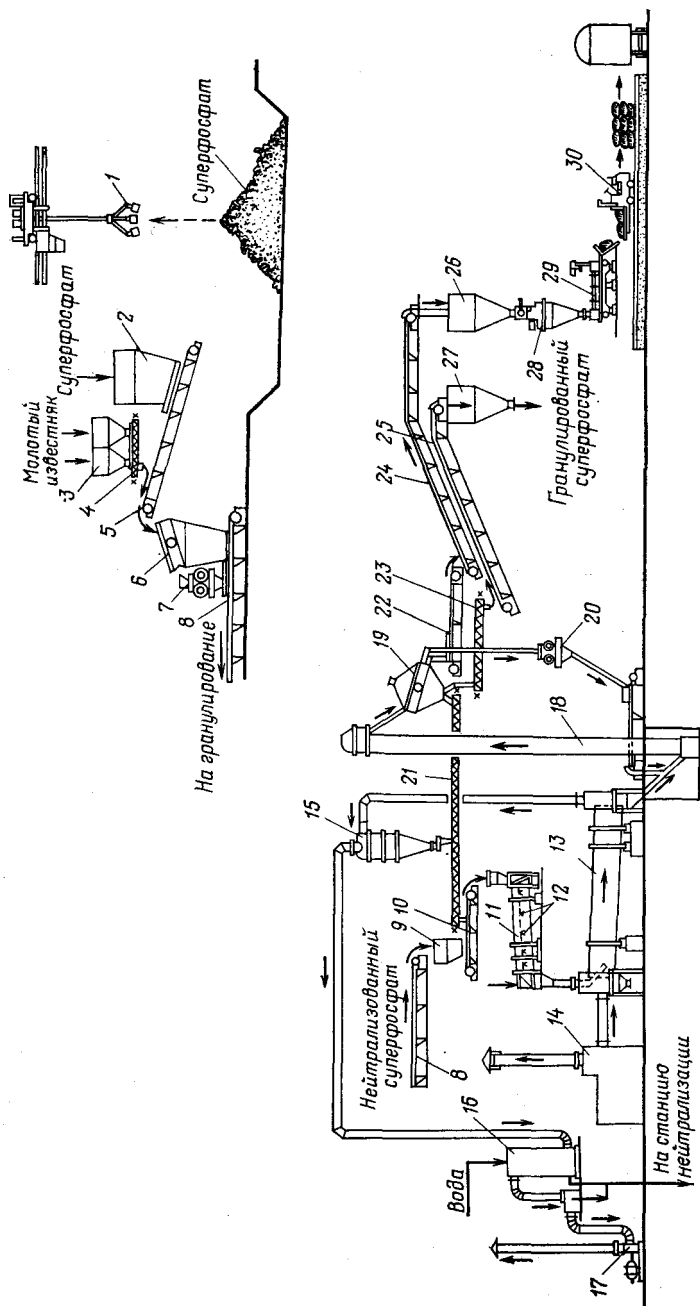


РИС. 1-3. Схема производства суперфосфата камерным методом:

1 — грейфер; 2, 3, 9, 26, 27 — бункера; 4, 21, 23 — шнековые питатели; 5, 8, 10, 22, 24, 25 — ленточные транспортеры; 6, 19 — грохоты; 7, 20 — дробилки; 11 — барабанный гранулятор; 12 — распылители жидкости; 13 — барабанная сушилка; 14 — топка; 15 — циклон; 16 — абсорбер; 17 — вентилятор; 18 — элеватор; 28 — весы; 29 — машина для зашивания мешков; 30 — автопогрузчик

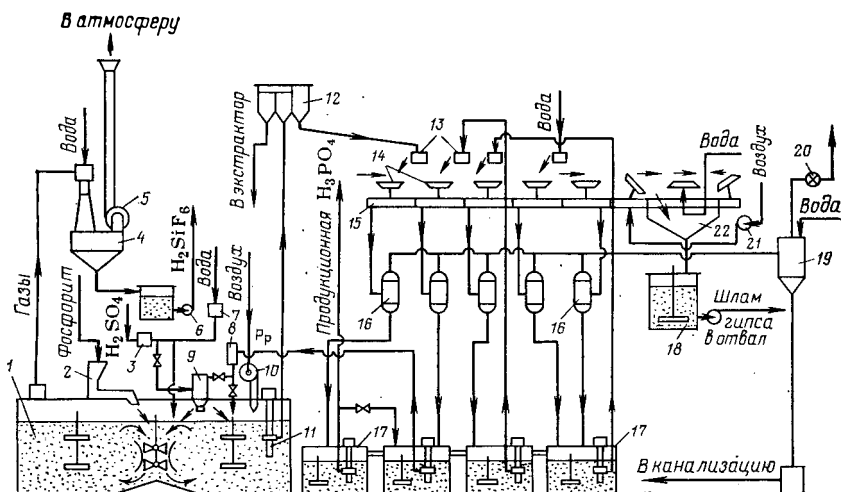


РИС. 1-4. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом:

1 — экстрактор; 2 — питатель; 3, 7, 8 — жидкостные дозаторы; 4 — абсорбер фтористых газов; 5 — вентилятор для отсоса газов из экстрактора; 6 — центробежный насос; 9 — смеситель концентрированной серной и оборотной фосфорной кислот; 10 — вентилятор высокого давления; 11 — погружной насос; 12 — дозатор пульпы; 13 — питающие лотки; 14 — лотки вакуум-фильтра; 15 — карусельно-лотковый вакуум-фильтр; 16 — вакуум-емкости; 17 — сборники фильтратов; 18 — сборник фосфогипса; 19 — барометрический конденсатор; 20 — вакуум-насос; 21 — воздуходувка; 22 — бункер для фосфогипса; P<sub>p</sub> — раствор разбавления

Галургический способ основан на различной растворимости в воде KCl и NaCl при температурах 20—25 и 90—100 °С. Он включает следующие процессы: дробление сильвинитовой руды, выщелачивание KCl из сильвинита горячим оборотным маточным раствором, разделение горячего щелока и отвала, осветление от солевого и илистого шлама, кристаллизацию KCl при охлаждении раствора, нагревание маточного раствора и возвращение его на растворение сильвинита (рис. 1-7).

Обработку сильвинитовой руды щелоком при 105—115 °С производят последовательным смещением прямотоком и противотоком, исключая тем самым выпадение мелких кристаллов NaCl на первой стадии. Коэффициент растворения после дополнительной обработки щелоком при 70 °С составляет 0,97. Насыщенный щелок сгущают в отстойниках в присутствии крахмала или полиакриламида. Осветленный раствор медленно охлаждают в многоступенчатой вакуум-кристаллизационной установке, где выделяется крупнокристаллический (не менее 0,15 мм) KCl. Сгущенную пульпу подают на горизонтальные автоматические центрифуги периодического действия, где получают кристаллы KCl влажностью 5—8%. Их сушат во вращающемся барабане или аппарате с псевдоожиженным слоем при температуре около 100 °С до влажности 1—1,5%. Для устранения слеживаемости кристаллов в пульпу, поступающую на центрифугирование, добавляють алифатические амины (на 1 т KCl — 200 г аминов). Последние существенно влияют на смачиваемость кристаллов KCl, что ухудшает условия гранулирования продуктов, в состав которых они входят (например, комплексных удобрений).

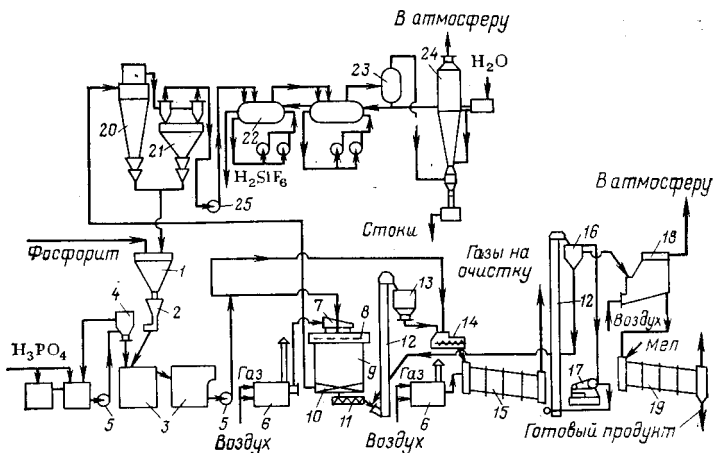


РИС. 1-5. Схема производства двойного суперфосфата методом предварительного удаления влаги сушкой:

1, 13 — бункера; 2 — питатель; 3 — реакторы; 4 — дозатор; 5 — насосы; 6 — топки; 7 — газораспределительное устройство; 8 — распылительный диск; 9 — распылительная сушилка; 10 — скребки; 11 — шнек; 12 — элеваторы; 14 — двухвальный смеситель; 15 — сушильный барабан; 16 — грохот; 17 — дробилка; 18 — холодильник КС; 19 — барабан-нейтрализатор; 20 — циклон; 21 — батарейный циклон; 22 — турбулентный скруббер; 23 — брызгоуловитель; 24 — труба Вентури; 25 — вентилятор

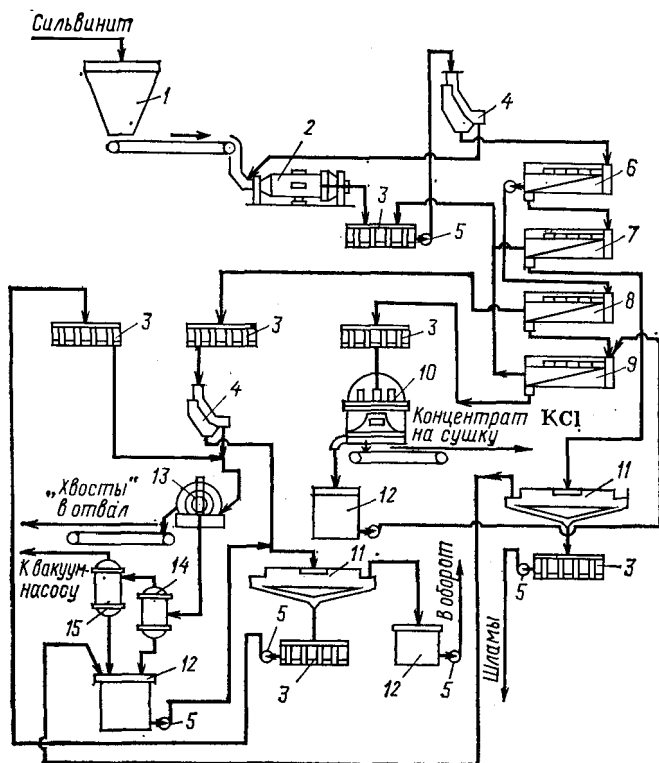
**Комплексные удобрения.** Комплексные (многосторонние) удобрения содержат два или три основных питательных элемента (азот, фосфор, калий), а иногда и другие, например магний, кальций, серу, микроэлементы. Их выпускают в форме твердых (гранулированных) или жидких (ЖКУ) продуктов. Технологию последних [3] можно рассматривать как часть технологии первых, т. е. процессы, их составляющие, сходны. В связи с этим схемы получения ЖКУ здесь не рассматриваются.

Гранулированные комплексные удобрения получают либо кислотной переработкой природных фосфатов (например, нитрофоска, нитрофос) с получением азотфосфорсодержащей пульпы, либо аммонизацией кислот, полученных на отдельных линиях (аммофос, нитроаммофоска). Нейтрализованные пульпы при необходимости смешивают с калийным компонентом. Извлечение фосфора из руды проводят аналогично процессу получения фосфорной кислоты или пульпы двойного суперфосфата (см. выше). Дальнейшую переработку осуществляют по нескольким технологическим схемам, принципиально отличающимся способом предварительного удаления влаги.

Схема с удалением влаги сушкой пульпы аналогична схеме, описанной для двойного суперфосфата. Экстракционную фосфорную кислоту аммонизируют до  $\text{pH}=4-4,5$ , большую часть пульпы сушат в распылительной сушилке, порошок смешивают с остальной пульпой, гранулируют окатыванием и сушат. Гранулированный продукт рассеивают на три фракции: мелкую направляют на гранулирование (ретур), крупную — на дробле-

Многоступенчатая сушка усложняет как сам процесс получения фосфатов аммония, так и очистку отработанных газов. Заключительная сушка во вращающемся барабане малоэффективна, а продукт после распылительной сушилки перед гранулированием требует дополнительной обработки (дробление, дозирование, увлажнение). Эти недостатки обусловили нецелесообразность освоения схемы в промышленности.

Более компактна схема с гранулированием и прессованием получаемого в распылительной сушилке порошка. Вместо гранулирования окатышами и сушки в этой схеме осуществляют процессы прессования, вызревания плитки, рассева и дробления (рис. 1-8). Основные недостатки технологии — значительное пылевыведение на всех стадиях, а также применение наиболее дорогостоящего способа удаления влаги из разбавленных пульп сушкой.



1 — бункер; 2 — стержневая мельница; 3 — смесители; 4 — дуговые сита; 5 — насосы; 6 — флотмашина шламовой флотации; 7 — то же, для перемешивания шлама; 8 — то же, для основной флотации шильвинита; 9 — то же, для перемешивания концентрата хлорида калия; 10 — центрифуга; 11 — струсилки шлама; 12 — емкости; 13 — вакуум-фильтр для галитовых хвостов; 14 — вакуум-сборник; 15 — ресивер

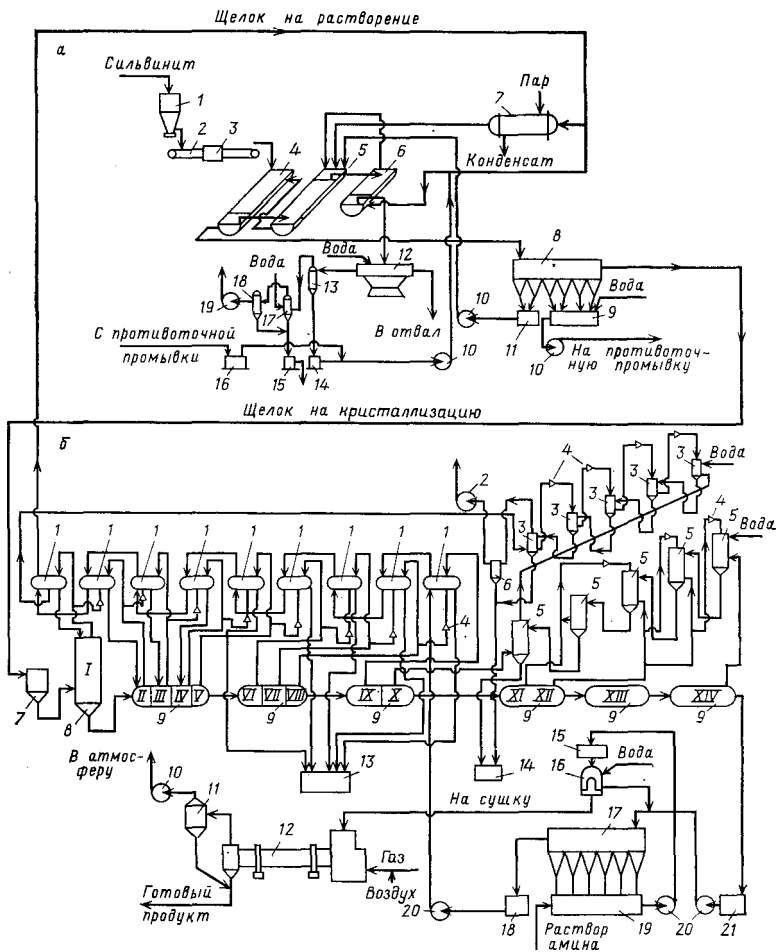


РИС. 1-7. Схема производства хлорида калия галургическим способом:

*a* — операции выщелачивания, промывки отвала и осветления насыщенного раствора:  
 1 — бункер с питателем; 2 — ленточный транспортер; 3 — автоматические весы;  
 4, 5 — шнековые растворители; 6 — шнековый смеситель; 7 — трубчатый подогреватель;  
 8 — отстойник-сгуститель; 9 — смеситель для глинистого шлама; 10 — центробежные насосы; 11 — сборник солевого шлама; 12 — план-фильтр; 13 — вакуум-котел;  
 14, 16 — емкости для промывной воды; 15 — барометрическая емкость;  
 17 — барометрический конденсатор; 18 — брызгоуловитель; 19 — вакуум-насос;  
*б* — операции кристаллизации, отделения от маточного раствора и сушки:  
 1 — поверхностные конденсаторы; 2 — вакуум-насос; 3 — дополнительные подогреватели;  
 4 — пароструйные эжекторы; 5 — конденсаторы смешения; 6 — ловушка; 7 — емкость;  
 8 — вертикальный вакуум-корпус (I ступень); 9 — горизонтальные вакуум-корпусы (II—XIV ступени); 10 — вентилятор-дымосос; 11 — циклон; 12 — барабанная сушилка;  
 13, 14 — барометрические емкости; 15 — смеситель; 16 — центрифуга; 17 — сгуститель;  
 18 — емкость для маточного щелока; 19 — смеситель пульпы; 20 — центробежные насосы;  
 21 — емкость для пульпы

Схема с удалением влаги выпаркой пульпы включает стадии аммонизации кислоты, упаривания пульпы до содержания влаги 18—35% в трехкорпусной установке с доупаривателем, сушку и гранулирование в барабанном грануляторе-сушилке (БГС) (рис. 1-9). Последующие стадии рассева, дробления, охлаждения и кондиционирования продукта, а также очистки отработанных газов как в этой, так и в других схемах аналогичны описанным выше. К недостаткам данной схемы относятся невысокий коэффициент теплопередачи и ненадежная работа выпарных аппаратов, связанные с инкрустацией на стенках греющих камер.

Схема с удалением влаги выпаркой кислоты (рис. 1-10) начинается в этой стадии. Далее кислоту, содержащую 50—52%  $P_2O_5$ , разбавляют стоками от абсорбции до 47%  $P_2O_5$  и частично аммонизируют до соотношения  $R=NH_3:N_3PO_4=0,7$  в емкостных реакторах. Пульпу смешивают с ретуром (кратность 4—8), а в производстве комплексных удобрений — с хлоридом калия и аммиачной селитрой (плав или гранулы), во вращающемся барабанном аммонизаторе-грануляторе (АГ) при одновременной подаче в него под слой материала аммиака. Шихту доаммонизируют до  $R=1,05—1,1$  и гранулируют при температуре 80—90 °С и влажности 1,5—2,5%, а затем высушивают в барабанной сушилке. Недостатками этой схемы являются высокая коррозионная активность крепкой горячей кислоты, что удорожает узел выпарки, а также многостадийность и высокая ретурность.

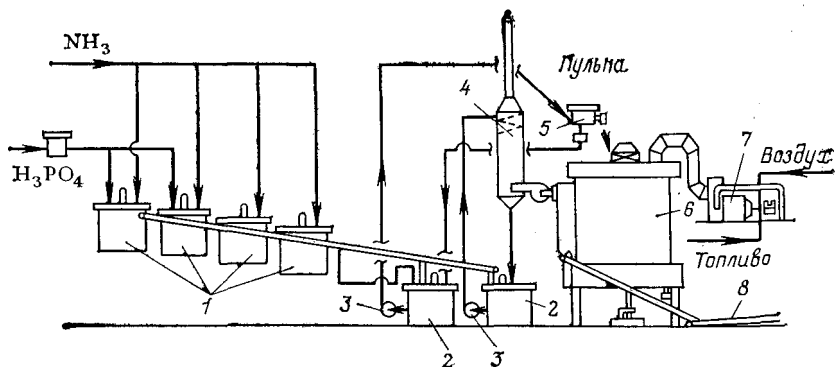
Тем не менее в промышленности главным образом используют схемы с АГ и БГС. В последнее время все чаще для аммонизации крепких кислот применяют трубчатый реактор. Это существенно сказывается на структуре всей схемы и упрощает ее эксплуатацию, поскольку позволяет нейтрализовать кислоту в одну стадию.

Значительное уменьшение ретурности и выбросов аммиака в абсорбцию достигается в схеме с разделением потоков кислоты (рис. 1-11). Часть крепкой фосфорной кислоты аммонизируют в емкостном реакторе до  $R=0,7$ , направляют в АГ на смешение с плавом аммиачной селитры, хлоридом калия и ретуром, гранулируют при одновременной доаммонизации до  $R=1,1$ . Большую часть кислоты разбавляют стоками от абсорбции до содержания 40%  $P_2O_5$ , аммонизируют в трубчатом реакторе до  $R=1,1$  и распыливают в БГС, куда подают также шихту из АГ. Обработку сухого продукта и выхлопных газов ведут по описанной выше схеме. Благодаря улучшению условий сушки в барабанной сушилке (большая часть влаги находится в поверхностном слое гранул в виде тонких пленок, что позволяет увеличить тепловой потенциал теплоносителя и уменьшить время пребывания материала в сушилке) производительность всей линии увеличивается на 10—15% по сравнению со схемой с АГ (см. рис. 1-10).

Разработана и проверена в промышленных условиях схема с выпаркой частично аммонизированной пульпы. Фосфорную кислоту аммонизируют до  $R=0,5—0,6$ , а затем упаривают. Это позволяет сократить расход тепла на нагрев пульпы, а главное, значительно понизить ее коррозионную активность и обеспечить более глубокую упарку с меньшими затратами. Далее пульпу доаммонизируют и в зависимости от степени упарки перерабатывают по схеме с АГ или БГС.

Как видно даже из краткого знакомства с технологией минеральных удобрений, круг осуществляемых процессов и их комбинаций весьма широк и многообразен. Однако все технологические схемы производства, например комплексных удобрений, предусматривают одновременное или последовательное проведение таких операций, как тонкое измельчение фосфатного сырья, смешение его с газообразным или жидким аммиаком, кислотами, сопровождающееся химическими взаимодействиями, упари-





вание кислоты или образовавшихся пульп, гранулирование, удаление жидкости сушкой или охлаждением, классификация по размерам, дробление, охлаждение гранулированного продукта, очистка отработанных газов от пыли и вредных примесей. При проведении этих процессов выделяется тепло, выходит газообразная фаза, осаждается твердая фаза, получают продукты с широким диапазоном физических свойств, причем каждому процессу присущ свой комплекс сопутствующих явлений. Это в значительной мере затрудняет подбор типового оборудования для технологических линий.

Для проведения процессов получения минеральных удобрений используется самая разнообразная аппаратура, как применяемая в других отраслях промышленности, так и специальная, пригодная только для данного процесса одной технологии. Тем не менее требования к этой аппаратуре едины и сводятся к необходимости достижения максимальной производительности технологической линии при получении удобрений заданного качества с допустимыми затратами при нормальных экологических и социальных условиях эксплуатации. Анализ эффективности и усовершенствование технологических линий возможны только с учетом как общности отдельных процессов, так и особенностей их проведения в аппаратах различных типов, в том числе взаимовлияния внутри линии.

Одним из действенных методологических принципов исследования таких сложных объектов, каковыми являются линии производства удобрений, является системный подход. Этот термин охватывает группу методов, с помощью которых реальный объект описывается как совокупность действующих компонентов. Методы теории систем интенсивно проникают в самые различные области науки и техники [4—7 и др.]. В химической промышленности системный подход применен при рассмотрении как целых производств, так и отдельных процессов [8—14 и др.]. Однако технологические линии получения удобрений в этом аспекте ранее не рассматривались.

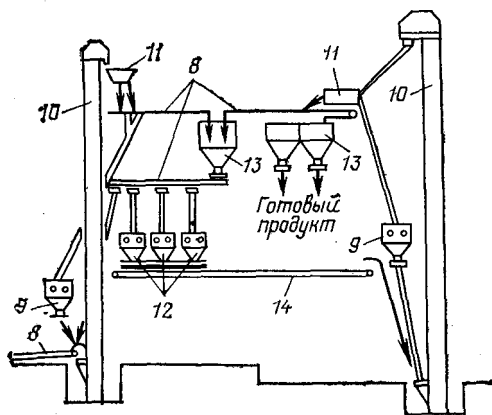


РИС. 1-8. Схема производства аммофоса с удалением влаги сушкой и гранулированием прессованием:

- 1 — аммонизаторы; 2 — сборники пульпы; 3 — насосы для пульпы; 4 — абсорбер; 5 — напорный бак; 6 — распылительная сушилка; 7 — топка; 8 — транспортеры; 9 — дробилки; 10 — элеваторы; 11 — грохоты; 12 — прессы; 13 — бункера; 14 — транспортер-вызреватель плитки

В производстве минеральных удобрений существуют отношения соподчиненности в виде иерархической структуры, которая в порядке убывания имеет следующие ступени: 1) совокупность цехов, производящих удобрения; 2) цех, состоящий из отдельных технологических линий; 3) технологическая линия как совокупность типовых процессов; 4) типовой процесс химической технологии. Последняя ступень не является самостоятельной, поскольку не может обеспечить достижение основной цели — получения продукта заданного качества. Первая ступень — область управления экономикой, в данной книге не рассматриваемая. Здесь будут показаны взаимосвязи внутри линии и перераспределение нагрузок внутри цеха (см. также гл. 9).

Взаимодействие аппаратов в технологической линии характеризуется многофакторностью и сложностью взаимовлияния, наличием обратных зависимостей между качеством вырабатываемой продукции и производительностью оборудования, значительной нестабильностью исходного сырья по основным показателям качества, существованием возмущающих факторов, неопределенных по числу и природе. Очевидно, что каждый отдельный аппарат, работающий в составе линии, влияет на смежные. Принимая во внимание необходимость обеспечения замкнутого цикла, т. е. отсутствия выбросов, необходимо учитывать, что последующие в линии аппараты влияют на работу предыдущих. Большая часть таких воздействий может быть выявлена только после тщательных исследований в рамках целой линии, представленной в виде системы.

Система — упорядоченное определенным образом множество элементов, взаимосвязанных между собой и образующих целостное единство, свойства которого отличаются от суммы свойств, составляющих его элементов. Отличие качества системы от суммы качеств составляющих ее элементов объясняется тем, что они взаимодействуют не в целом, а определенными свойствами.

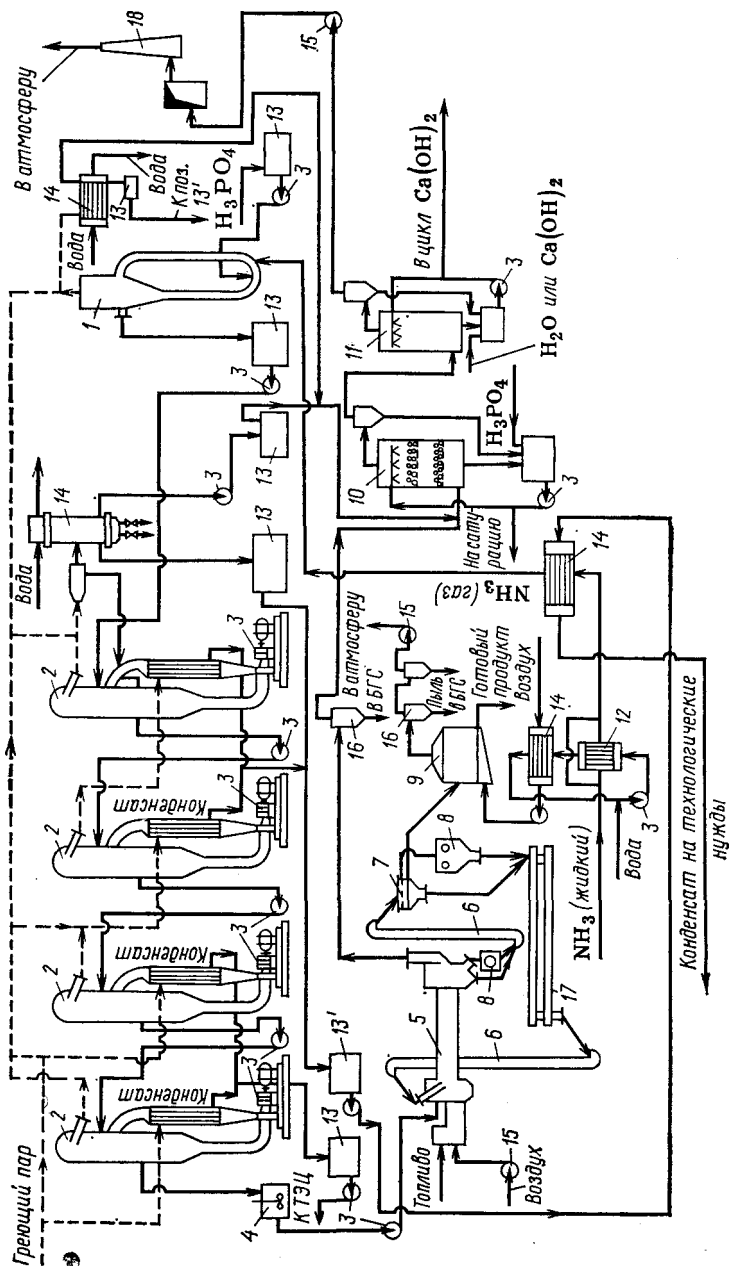
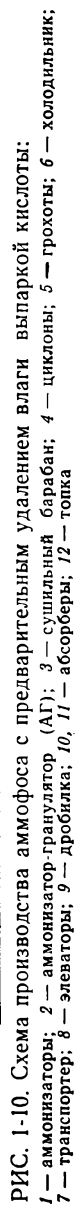


РИС. 1-9. Схема производства аммофоса с предварительным удалением влаги выпарной пулпы:

1 — скоростной аммонизатор-испаритель (САИ); 2 — выпарные аппараты; 3 — насосы; 4 — сборник упаренной пулпы; 5 — барабанный гранулятор-сушилка (БГС); 6 — элеваторы; 7 — грохот; 8 — дробилки; 9 — холодильники кипящего слоя для гранул; 10 — абсорбер I ступени; 11 — абсорбер II ступени; 12 — испаритель жидкого аммиака; 13, 13' — промежуточные емкости; 14 — теплообменники; 15 — вентиляторы; 16 — циклоны; 17 — транспортер; 18 — выхлопная труба





## 1.2. СТРУКТУРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Анализ процессов, составляющих системы получения минеральных удобрений, показал, что, несмотря на разнообразие элементов и связей между ними, видов продукции и исходного сырья, можно выделить несколько стадий, обладающих достаточной автономностью и имеющихся в каждой системе. Не существует единственного способа декомпозиции системы на подсистемы, не существует и единственного системного описания изучаемого объекта. Его выбор определяется целями и возможностями исследователя, особенностями объекта. Подсистемы выделяют из логических предпосылок и практической целесообразности таким образом, чтобы они обладали внутренней структурой и представляли образования, характеризующиеся большей устойчивостью, чем система в целом.

В производстве удобрений наиболее устойчивой подсистемой является совокупность процессов, обеспечивающих получение полупродукта заданного качества, т. е. формирующая один из показателей качества конечного продукта. Таких подсистем четыре. Они служат для достижения следующих целей: 1) обработать из сырья полупродукт (обычно раствор или пульпу) заданного химического состава с частичным удалением влаги; 2) образовать гранулы и упрочить их структуру путем удаления жидкой фазы; 3) выделить из гранулированной массы товарную фракцию продукта и обеспечить его требуемые физические свойства; 4) очистить выбрасываемые в окружающую среду продукты от вредных примесей.

Первые три подсистемы обеспечивают получение продукта заданного качества, последняя — выбросов допустимого состава. Поскольку нас интересует продукция, систему следует рассматривать от выхода к входу, при этом выявляется основная ветвь системы, включающая подсистемы химического взаимодействия исходного сырья, гранулирования и классификации. Подсистема очистки выбросов, хотя и необходимый элемент современной технологической линии, но непосредственно не участвует в получении продукта и является вспомогательной. Более того, чем эффективнее работает основная ветвь, тем менее важна вспомогательная. Совершенствование процессов получения минеральных удобрений должно быть направлено на дальнейшее ослабление ее роли, т. е. следует стремиться к созданию безотходных процессов.

В основной ветви системы можно выделить центральную подсистему: сушки и гранулирования. Здесь формируется структура будущего продукта и сосредоточены связи со всеми подсистемами. В зависимости от функционирования других подсистем меняется структура центральной. Очевидно, чем она сложнее, чем больше процессов в ней осуществляется, тем в большей сте-

пени она должна быть защищена от влияния неустойчивых факторов внешней среды. Источниками нестабильности процессов являются колебания физико-химических свойств сырья, износ оборудования, погрешности ручных приемов работы, сбои автоматических систем управления, изменяющиеся тепловые и динамические воздействия на обрабатываемый материал.

Выделение подсистем является важным этапом при построении формального описания технологической системы. Ряд задач, связанных со свойствами отдельных подсистем рассматриваемой системы, может быть решен при частном изучении отдельных подсистем, что во многих случаях существенно упрощает теоретическое и экспериментальное исследование. Исходя из того, что определяющим в системе является цель ее деятельности, и, рассматривая систему с конца, мы тем самым допускаем, что та же самая цель может быть достигнута различными альтернативными путями, т. е. использованием различным образом организованных систем. Выделяя в технологических системах производства минеральных удобрений подсистемы по признаку цели, мы тем самым закладываем этапы рассмотрения системы в целом.

### 1.3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для представления объекта в виде системы надо уложить его в некоторую схему, т. е. в определенном смысле упростить. При этом вычлняются какие-то стороны объекта, а какие-то остаются в тени. Процессы, обеспечивающие переработку сырья в минеральные удобрения, весьма разнообразны. Так, в технологии фосфорсодержащих и комплексных удобрений осуществляют химические превращения в системах газ — жидкость, газ — твердое тело, твердое тело — жидкость, концентрирование по твердой фазе в жидких средах, сушку, охлаждение, кондиционирование, классификацию по размерам и дробление.

Соединение в пространстве и времени разнообразных процессов возможно только при знании их общих закономерностей.

Общим элементом рассматриваемых технологических процессов является операция смешения или противоположная ей — разделения. Действительно, для успешного ведения любого процесса необходимы определенного качества гомогенизация или разделение смеси. При отсутствии смешения различных сред, например при теплообмене через стенку, происходит перемешивание в однородной среде, т. е. усреднение по объему не химического состава, а температуры.

Смешение и разделение может происходить с поглощением или выделением энергии (химическое взаимодействие, сушка, охлаждение, растворение и т. п.), без изменения размера частиц



(приготовление тукосмесей, аммонизация гранул и т. п.), с уменьшением (дробление твердого продукта на куски или жидкости на капли, растворение и т. п.) или увеличением (кристаллизация, коагуляция, гранулирование и т. п.) размеров частиц. В зависимости от осуществляемого процесса требуется смешение с последующим выводом смеси в виде готового продукта, либо с последующим разделением компонентов, либо с обновлением поверхности контакта со скоростью, согласованной с кинетикой основного процесса.

Однако формально — это в любом случае смешивание взаимодействующих фаз. Так, процесс сушки можно представить как смешение влажного материала с теплоносителем с последующим отделением сухого материала от влаги и теплоносителя, причем стадия разделения будет лимитирующей. Процесс сушки и гранулирования из жидкости состоит из смешения жидкости, теплоносителя и твердых частиц ретур с последующим отделением сухого материала от теплоносителя и влаги при одновременном укрупнении частиц. Выпаривание — это разделение жидкой и парообразной фаз путем введения тепловой и механической (принудительная циркуляция) энергии. Теплообмен с прямым контактом теплоносителя и материала — это смешение сред, теплообмен через стенку — смешение внутри сред. Фазовые превращения — это смешение внутри сред с укрупнением или дроблением частиц, абсорбция — смешение фаз с разделением компонентов газовой фазы. Механические процессы по большей части состоят из какого-либо одного элемента.

Осуществление других элементов любого процесса определяется тем, как организовано смешение, разделение и изменение размеров частиц, поэтому технологические линии производства минеральных удобрений упрощенно можно представить в виде операторных моделей, состоящих только из этих процессов. Обозначим: процесс смешения — С, процесс разделения (по размерам, фазам, химическому составу и т. п.) — Р, процесс укрупнения — У, процесс дробления — Д. Примеры моделей схем получения фосфорсодержащих и комплексных удобрений, описанных в разд. 1.1, приведены в табл. 1,1.

Символы процессов, осуществляемых в одном аппарате, записаны вместе, переходы из аппаратов соединены стрелкой, показывающей направление движения потока, подсистемы взяты в рамки, указаны агрегатные состояния потоков (т, ж, г, п).

Представление системы в виде операторной модели, состоящей из четырех процессов, позволяет наглядно выявить одинаковые операции, проводимые последовательно. Сопоставляя цели этих операций, нетрудно определить повторяющиеся элементы, целесообразность степени сложности данной системы, а также ее целостные свойства. Полученные модели являются базой для комплексного изучения линии, ее структуры, взаимо-

Таблица 1.1. Операторные модели схем получения комплексных удобрений

Модель	Метод получения удобрений
	Камерный с гранулированием в вращающемся барабане
	Поточный с предварительным удалением влаги и сушкой и гранулированием в вращающемся барабане
	Поточный с удалением влаги и сушкой и гранулированием прессованием
	Поточный с предварительным удалением влаги выпаркой пульпы и гранулированием во вращающемся барабане с насадкой (БГС)
	Поточный с предварительным удалением влаги выпаркой кислоты и гранулированием в аммонизаторе-грануляторе (АГ)
	Поточный с предварительным удалением влаги выпаркой кислоты, разделением ее потоков и гранулированием в АГ и БГС
	Поточный с предварительным удалением влаги выпаркой частично аммонизированной пульпы и совмещением процессов доаммонизации и гранулирования в БГС

Обозначения: С — смешение; Р — разделение; У — укрупнение; Д — дробление; г — газ; ж — жидкость; т — твердое; п — пар.

связей процессов, выявления роли каждого из них в общем функционировании линии.

Общая тенденция в построении технологической системы получения минеральных удобрений сводится к уменьшению числа операций смешения — разделения внутри подсистемы, к их совмещению, усилению роли центральной подсистемы и понижению ее чувствительности к воздействию внешних факторов. Эти положения могут быть реализованы как совершенствованием процессов, так и разработкой конструкций аппаратов, позволяющих совмещать несколько процессов, протекающих в близких условиях смешения, например аммонизацию и гранулирование, кондиционирование и охлаждение, гранулирование и сушку и т. п. Уменьшение чувствительности к изменению внешних воздействий также достигается совершенствованием конструкций аппаратов.

Независимо от особенностей осуществляемого процесса аппараты можно разбить на три основные группы по способу смешения: 1) перемещением по поверхности под действием силы тяжести или центробежной силы; 2) воздействием механического активатора; 3) воздействием потока газообразного или жидкого агента.

Первая группа наиболее широко представлена в технологии удобрений вращающимися барабанами (как гладкостенными, так и с насадкой) и применяется для гранулирования, химического взаимодействия, сушки, охлаждения и ряда других процессов. Вторая группа — это главным образом емкостная аппаратура с перемешивающими устройствами, дробилки, грохоты. Наконец, группу со стационарными механическими элементами составляют аппараты колонного типа и с псевдооживленным слоем, а также реакторы с интенсивным выделением парогазовой фазы.

Аппараты различных групп различаются характером движения и взаимодействия материала с реагентами и теплоносителем. Изучение особенностей перемешивания в этих аппаратах позволяет охватить все процессы, встречающиеся в технологии минеральных удобрений. Благодаря классификации всех процессов по принципу смешения — разделение, стало возможным применение однотипных аппаратов для осуществления различных технологических процессов. Это позволяет использовать опыт эксплуатации одной подсистемы для оптимизации работы другой, что в конечном итоге значительно упрощает построение такой сложной системы, каковой является линия производства минеральных удобрений.

## 1.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Под целью функционирования системы подразумевается получение продукта заданного качества, определяемого рядом показателей. В частности, для минеральных удобрений — это размер и прочность гранул, их химический состав и влажность. Важны также производительность системы и затраты на изготовление продукта. Следовательно, перед системой стоит многоцелевая задача, эффективность выполнения которой определяется наиболее экономичным качественным и интенсивным превращением сырья в продукт. Показатель эффективности функционирования системы оценивает степень ее приспособленности к выполнению поставленной цели. Он должен: объективно характеризовать систему и качество ее работы; иметь прямую связь с ее целевым назначением; быть чувствительным к изменению основных параметров и достаточно простым; учитывать все основные особенности и свойства системы, условия ее функционирования и взаимодействия с внешней средой.

Выбор показателя эффективности решает одну из следующих задач: повышение качества продукции при постоянных затратах и производительности, минимизация затрат или увеличение производительности при неизменных двух остальных показателей. Для оценки качества продукции предложен [13] детерминированный критерий аддитивно-мультипликативного вида:

$$L_1[T_i] = \sum_{j=1}^{m_1} \alpha_j [y_j(\bar{x}) - y_{jn}]^2 + \sum_{j=m_1+1}^{m_2} \beta_j [y_j(\bar{x}) - y_{j \max}] + \\ + \sum_{j=m_2+1}^m \gamma_j [y_{j \min} - y(\bar{x})] + \sum_{k=1}^n \nu_k (x_k - x_{kn})^2, \quad (1.1)$$

где  $\alpha_j, \beta_j, \gamma_j, \nu_k$  — массовые коэффициенты;  $y_{jn}$  — номинальные значения показателей качества продукции;  $x_{kn}$  — номинальные значения входных переменных системы.

Этот критерий имеет конкретное функциональное выражение при определенных значениях массовых коэффициентов, которые устанавливают методом экспертных оценок. Обычно для конечной продукции все показатели качества обязательны к выполнению и имеют граничные допустимые значения. В связи с этим избыточность одного показателя качества не может компенсировать недостаток другого, и применение столь сложного критерия становится неправомерным.

Другой подход к оценке эффективности функционирования системы заключается в определении минимальной величины этого показателя для определяющих элементов отдельных со-

ставляющих системы при обязательном обеспечении требуемого качества продукта. Этими элементами, как уже отмечалось, являются смешение, разделение, укрупнение, дробление, качество которых можно определить следующим образом. Смешение разнородных сред характеризуется равномерностью распределения концентрации ключевого компонента в основном. Разность коэффициентов вариации этого распределения в начале и в конце процесса, отнесенная к начальному состоянию, и определит эффективность процесса. Перемешивание однородных сред способствует выравниванию концентраций не массы, а энергии, т. е. может характеризоваться соотношением коэффициентов вариации  $\Delta$  распределения температур, т. е. концентраций энергии. В общем случае для смешения эффективность выражается как

$$\eta = (\Delta_{исх} - \Delta_{кон}) / \Delta_{исх}. \quad (1.2)$$

Формула пригодна для расчета эффективности перемешивания, теплообмена, не осложненного массообменом (в том числе и через стенку), химического взаимодействия.

Разделение можно оценить относительным содержанием основного компонента в продукте на входе и выходе. Обозначив  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ , — содержание основного компонента (сухого вещества, товарной фракции и т. п.) соответственно на входе, в обедненном и обогащенном потоках, а  $Q$ ,  $Q_p$ ,  $Q_{пр}$  — соответствующие потоки материала, получим

$$\eta = Q_p(1 - \beta) / Q(1 - \alpha).$$

Исходя из материального баланса по неосновному компоненту, имеем

$$\begin{aligned} Q(1 - \alpha) &= Q_p(1 - \beta) + (Q - Q_p)(1 - \theta), \\ Q_p/Q &= (\theta - \alpha) / (\theta - \beta), \\ \eta &= (\theta - \alpha) / (1 - \beta). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Это уравнение полностью характеризует эффективность процессов фильтрации, классификации, а частично сушки, выпаривания.

Процесс укрупнения может быть оценен содержанием в продукте целевой фракции с заданными физическими свойствами. С учетом тех же обозначений

$$\eta = (Q\alpha - Q_p\beta) / Q = (Q_{пр} + Q_p\alpha - Q_p\beta) / (Q_{пр} + Q_p).$$

Обозначив ретурность процесса  $\xi = Q_p / Q_{пр}$ , получим

$$\eta = [1 + \xi(\alpha - \beta)] / (1 + \xi). \quad (1.4)$$

Качество дробления характеризуется относительным уменьшением размера частиц, т. е.

$$\eta = (d_{исх} - d_{кон}) / d_{исх}. \quad (1.5)$$

Таблица 1.2. Техническая эффективность процессов технологии минеральных удобрений

Процесс	Техническая эффективность	Обозначения
Химическое превращение, абсорбция	$\frac{C_n - C_k}{C_n}$	$C_n, C_k$ — концентрация реагирующего вещества до и после реакции
Разделение по фазам, размерам	$\frac{(\theta - \alpha)(1 - \beta)}{(\theta - \beta)(1 - \alpha)}$	$\alpha, \beta, \theta$ — концентрация целевого компонента в исходном сырье, ретуре и продукте
Удаление влаги (выпаривание, сушка)	$\frac{w_n - w_k}{(1 - w_k)w_n}$	$w_n, w_k$ — влажность продукта до и после удаления влаги
Гранулирование	$\frac{1 + \xi(\alpha - \beta)}{1 + \xi}$	$\alpha, \beta$ — концентрация целевой фракции в шихте, ретуре; $\xi$ — ретурность
Измельчение	$\frac{i - 1}{i}$	$i$ — степень измельчения
Теплообмен	$1 - \frac{T_1'' - T_2''}{T_1' - T_2'}$	$T_1, T_2$ — температуры сред; ' — до; '' — после теплообмена

Таким образом, любой процесс можно расчленить на составляющие его типовые элементы и по уравнениям (1.2) — (1.5) определить наименее эффективный элемент, лимитирующий процесс. Такой подход целесообразен при компоновке системы, когда нужно выявить и одновременно интенсифицировать общие элементы различных процессов. При рассмотрении одного процесса не требуется его детального расчленения на элементы, достаточно оценить его эффективность в целом, причем за критерий взять наиболее специфичные параметры, суммарно определяющие влияние на процесс отдельных составляющих.

Исходя из этого, определим эффективность функционирования системы или любого ее элемента как отношение разности количеств продукта требуемого качества на данном этапе переработки (на входе и выходе) к максимально возможному выходу продукта. Такую эффективность назовем технической  $\eta$ . Максимальное ее значение равно 1. При  $\eta = 0$  система не работает в режиме получения продукта заданного качества. Расчетные формулы для процессов технологии минеральных удобрений приведены в табл. 1.2.

Техническая эффективность рассмотренных процессов характеризует лишь глубину превращения сырья в продукт требуемого качества, но не учитывает затраты времени и энергии. Так, все типы реакторов, применяемых в производстве аммофоса, обеспечивают аммонизацию кислоты до требуемого молярного

соотношения  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , т. е. их техническая эффективность равна 1. Однако производительность и затрачиваемая мощность разные. Наиболее эффективно работает такой аппарат, который обеспечивает выпуск продукта заданного качества при минимальных затратах энергии. В связи с этим целесообразно оценивать эффективность процесса по количеству продукта требуемого качества, полученного на единицу затрачиваемой мощности. Она должна включать в себя не только технические возможности системы, подсистемы, элемента (аппарата), но и затраты на достижение поставленных целей.

С увеличением возврата продукта в процесс эффективность системы падает. Остановки на чистку и ремонт также приводят к понижению эффективности за счет уменьшения средней производительности. Считая, что удельные ремонтные и эксплуатационные затраты равны, изменение эффективности системы ( $\mathcal{E}$  в кг/Дж) из-за остановок можно учесть коэффициентом технического использования  $k_t$ , равным отношению рабочего времени к сумме рабочего времени и времени простоев по внутренним причинам [15].

Тогда

$$\mathcal{E} = \eta Q k_t / N, \quad (1.6)$$

где  $Q$  — расход продукта через систему, кг;  $N$  — мощность (электрическая, тепловая), потребляемая системой, Дж.

При расчете эффективности учитывают качество исходного сырья и конечного продукта, производительность, надежность аппарата, энергозатраты, т. е. основные показатели процесса, поэтому в отличие от технической эту эффективность  $\mathcal{E}$  целесообразно назвать технологической. Величина  $\mathcal{E}$  показывает выход продукта такого качества, которое требуется именно на выбранной стадии данного технологического процесса и может характеризовать качество функционирования не только системы, но и составляющих ее элементов.

Максимальная технологическая эффективность достигается при различной технической эффективности, зависящей от технологической схемы, в которую включен процесс. Так, в малоретурной схеме получения удобрений техническая эффективность грохочения равна 0,8—0,9. В многоретурных схемах после грохочения в ретуре остается 50—60% товарной фракции, что соответствует  $\eta = 0,5—0,6$ . В то же время это позволяет значительно увеличить пропускную способность аппарата и достичь максимальной технологической эффективности.

Для каждого конкретного случая технологическую эффективность можно рассчитать по общей формуле, модифицированной применительно к параметрам, характеризующим данный процесс. В табл. 1,3 приведены идеальные (с учетом только расчетной мощности основного оборудования) эффективности основных



Таблица 1.3. Эффективность аппаратов производства комплексных удобрений

Аппарат	Продукт	Производительность по готовому продукту, кг/с	Эффективность	
			$\eta$	Э, кг/кДж
Смеситель:				
лотковый	Двойной суперфосфат	5,6—11,1	0,8	0,17—0,53
конический	То же	8,3—13,9	0,7	1,34
турбинный	»	6,1	0,75	2,87
скребковый	»	8,3—13,9	0,75	1,34
Реактор:				
емкостный	Аммофос	8,9	1,0	0,15
автоклав	То же	3,1	1,0	0,23
САИ	»	17,8	1,0	2,54
трубчатый	»	3,6	1,0	0,66
емкостный	Двойной суперфосфат	11,7	0,5	0,08
камерный	То же	9,4	0,6	0,12
Гранулятор:				
барабанный	Суперфосфат	3,6—5,6	0,55—0,63	0,045
АГ	Аммофос	6,9—11,1	0,20—0,22	0,02—0,03
БГС	То же	4,2—6,9	0,5	0,01—0,02
	Двойной суперфосфат	6,9—8,3	0,4	0,02—0,03
ПС	Аммофос	2,2—2,8	0,65	0,002
Дробилка:				
валковая	Аммофос	6,9	0,6	0,07—0,10
молотковая	Суперфосфат	2,8—5,6	0,7	0,07—0,10
Грохот:				
инерционный	Суперфосфат, двойной суперфосфат	4—5 6—8	0,7 0,3	0,28—0,56 0,14—0,28
электромагнитный	То же	13,9—16,7	0,2	0,42—0,56

типов аппаратов для механических процессов, применяемых в промышленности минеральных удобрений.

Из сравнения смесителей видно, что наиболее эффективными являются скоростные смесители с инерционным (конические) и механическим (турбинные) перемешиванием. При необходимости увеличения времени смешения для достижения требуемой технической эффективности приходится идти на уменьшение технологической эффективности и использовать лотковые смесители с перемешивающими устройствами различной конструкции.

Анализ эффективности работы дробилок показывает, что независимо от конструкции машины она составляет 0,07—

0,10 кг/кДж. При этом следует учитывать, что рассматривались конструкции, наиболее пригодные для данного вида удобрений.

Из сопоставления работы грохотов при рассеивании многих продуктов, получаемых по различным схемам, видно, что чем ниже ретурность и требования к содержанию товарной фракции в продукте, тем выше эффективность грохота. Инерционные и электромагнитные грохоты, работающие в одинаковых технологических схемах, имеют равную эффективность, и выбор той или иной конструкции зависит от специфических особенностей продукта и производительности линии. Эффективность пневматических сепараторов на порядок ниже, и их применение целесообразно лишь в случае невозможности использования грохотов (малая граница при высокой степени разделения) или одновременного осуществления другого эффективного процесса.

Наибольшая эффективность процесса гранулирования достигается в окаточном барабане, эффективность аммонизатора-гранулятора (АГ) и барабанного гранулятора-сушилки (БГС) вдвое, а аппарата с псевдоожиженным слоем (ПС) на порядок ниже. Однако это не значит, что окаточный барабан следует применять повсеместно, поскольку он работает только в определенных технологических схемах, в которых на стадию гранулирования подают порошок. В других рассмотренных грануляторах исходным материалом является пульпа, и гранулообразование осуществляется одновременно с сушкой. Следовательно, оценка эффективности отдельных аппаратов правомерна только внутри одной технологической линии. Для сопоставления однотипных аппаратов различных технологических линий следует рассматривать систему в целом.

Технологическая эффективность отражает лишь часть эксплуатационных свойств системы, характеризующих ее внутренние возможности. Ее целесообразно использовать для предварительной оценки аппаратного оформления технологической линии и выявления влияния технологических параметров на эффективность функционирования системы. Для более точной оценки в реальных условиях эксплуатации дополнительно следует учитывать трудозатраты и капитальные вложения. Эти показатели включены в приведенные затраты или себестоимость продукции, используемые рядом авторов в качестве критерия эффективности [6, 14, 16]. Аналогична по смыслу величина разности цены (постоянная) и себестоимости, т. е. прибыли, также используемой как критерий оценки [17, 18]. На наш взгляд, именно прибыль наиболее полно отражает качество функционирования, так как через величину цены учитывает взаимодействие системы со сферой потребления ее продукции.

В приведенных затратах капитальные вложения и расходы на ремонт хотя и взаимосвязаны [19], но не всегда однозначно, что не позволяет в полной мере учесть влияние надежности обо-

рудования на качество работы линии. Предложено [13] эффективность оценивать критерием параметрической надежности:

$$L_1 [T_i] = p\{\bar{y}_{\min} \leq \bar{y} \leq \bar{y}_{\max}/\bar{x}\} = \int_{\bar{y}_{\min}}^{\bar{y}_{\max}} f(\bar{y}/\bar{x}) d\bar{y}, \quad (1.7)$$

где  $f(\bar{y}/\bar{x})$  — функция условной плотности распределения показателей качества;  $\bar{x}$  — вектор входных параметров.

Для решения задач оптимизации используют аналоговые вычислительные машины. При введении ограничений предложена следующая модификация метода барьерных штрафных функций:

$$\psi(\bar{x}) = p\{\cdot\} + \Phi(\bar{x}) \rightarrow \text{макс}, \quad \Phi(\bar{x}) = k \sum_{i=1}^k \delta_i(x_i),$$

$$\delta_i(x_i) = \begin{cases} 0 & \text{при } x_{i \min} \leq x_i \leq x_{i \max} \\ -x_i & \text{при } x_i < x_{i \min}, x_i > x_{i \max}, \end{cases}$$

где  $p\{\cdot\}$  — совместная условная вероятность выполнения требований к показателям качества продукции.

Критерий позволяет найти значения входных показателей системы при условии ее максимальной надежности. Однако, по мнению самих авторов, применение метода при нелинейном программировании связано с большими затратами машинного времени, а в ряде случаев вообще затруднительно.

Предложен [12] метод оценки эффективности, основанный на применении математической модели надежности в форме параметрических графов вероятностных состояний системы. Метод включает девять этапов, основные из которых предусматривают определение параметров безотказной работы системы, назначение допустимых пределов их изменения, формирование различных состояний системы, соответствующих отказам различных элементов, оценку работоспособности и вероятности нахождения системы в этих состояниях.

Наконец, сравнением различных квазиоптимальных вариантов по величине безотказной работы выбирают наилучшее решение, для реализации которого разрабатывают инженерно-технические рекомендации. Описанный метод носит универсальный характер, однако его применение для технологических систем производства минеральных удобрений нецелесообразно по ряду причин. Во-первых, эти системы состоят из последовательно включенных элементов, отказ одного из которых приводит в неработоспособное состояние всю систему. Поэтому работоспособность системы следует определять не перебором вариантов, а по граничным условиям качества продукта, которые, в свою очередь, зависят от параметров процесса. Во-вторых, метод предусматривает увеличение надежности за счет поэлементного ре-

зерва, что не всегда рационально. Наконец, состояние наибольшей вероятности надежности работы без учета затрат на его достижение не может служить критерием эффективности.

Следовательно, оценка работы системы должна осуществляться по комплексному показателю затраты — надежность. Предпринята попытка [20] связать эти величины через время функционирования. Скорость теплоносителя в теплообменнике назначается в зависимости от срока его службы. Однако здесь учтено только соотношение капитальных и эксплуатационных затрат, а не влияние надежности на общие результаты функционирования системы. Другой комплексный показатель эффективности [16] включает приведенные затраты и выработку продукции, зависящие от надежности. Сделана попытка оптимизировать надежность отдельных видов оборудования. К недостаткам этого подхода следует отнести использование приведенных затрат вместо прибыли, что полностью не отражает внешних связей системы; необходимость оценки ее работы по сопоставлению с эталонными образцами, поскольку абсолютный минимум приведенных затрат приходится на максимум надежности, что является следствием принятой авторами независимости надежности от режимов функционирования.

Именно это влияние и должно в основном учитываться критерием эффективности функционирования системы, поскольку оно определяет длительность работы оборудования. Итак, с одной стороны, надежность должна быть максимальной, а с другой стороны, затраты — минимальными. Две противоречивые величины можно свести к одной — прибыли от произведенной продукции. Условие оптимальной работы системы:

$$\text{Пр} = (\text{Ц} - \text{С}) Q_{\text{пр} \tau} \prod_{N=1}^{N=R} k_{TN} \rightarrow \text{макс}, \quad (1.8)$$

где Пр — прибыль; Ц и С — цена и себестоимость продукции; N — индекс подсистемы;  $\tau$  — время функционирования системы.

Надежность учтена как в величине С, так и в другом сомножителе, отражающем выпуск продукции, причем ее влияние на величину сомножителей противоположное, а оптимум прибыли зависит от режима работы системы (см. гл. 9).

Таким образом, технологическая эффективность и прибыль в отличие от применявшихся ранее показателей качества функционирования включают в себя показатель надежности, оптимум которого находят в зависимости от режимов функционирования системы по глобальному максимуму целевой функции. Режим работы системы складывается из параметров составляющих ее процессов, после рассмотрения особенностей которых, увязав условия их проведения, можно оптимизировать работу технологической линии в целом.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

К классу физико-химических процессов технологии минеральных удобрений относятся процессы, протекающие в системах жидкость — твердое тело, жидкость — жидкость, газ — жидкость, газ — твердое тело и газ — жидкость — твердое тело, которые осложнены химическими взаимодействиями фаз с образованием новых соединений. Традиционно принято такие процессы относить к классу химических [21], однако роль физических явлений, наблюдаемых в химических процессах, такова, что порой становится определяющей. Поэтому правильнее будет физические процессы, осложненные химическими взаимодействиями фаз, называть физико-химическими.

Обширная специальная литература по процессам и аппаратам химической технологии оставляет в стороне ряд важнейших физико-химических процессов технологии минеральных удобрений, составляющих основы производства минеральных кислот, простых (односторонних) и комплексных удобрений. К таким процессам относятся прежде всего процессы растворения фосфатного сырья в смеси кислот (серной и фосфорной), кристаллизации сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты, аммонизации кислот в скоростных аппаратах, аммонизации твердых частиц (гранул) и т. п.

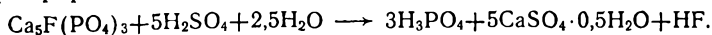
## 2.1. РАСТВОРЕНИЕ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ В МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТАХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Процесс растворения фосфатных минералов лежит в основе производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений.

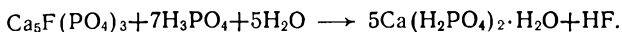
В отличие от классических процессов физического растворения растворение фосфатов неизбежно сопровождается образованием новых солей, выделяющихся в твердую фазу. При этом, если процесс физического растворения полностью обратим, т. е. возможна кристаллизация растворившегося вещества из раствора, то физико-химический процесс растворения, каким является растворение фосфатов в минеральных кислотах, необратим, т. е. выделить растворившееся вещество из полученного раствора кристаллизацией невозможно.

В основе процесса получения простого суперфосфата лежит растворение основного компонента фосфатного сырья — фтор-apatита — серной и фосфорной кислотами в две стадии. Внача-

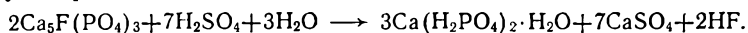
ле фосфат растворяют серной кислотой с образованием свободной фосфорной кислоты и сульфата кальция:



Вторая стадия представляет собой процесс растворения оставшейся части апатита образовавшейся фосфорной кислотой:



При стехиометрическом соотношении компонентов в первой стадии процесса растворяется 70 % апатита, во второй — 30 % по суммарному уравнению:

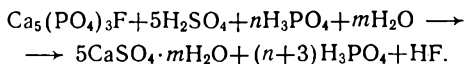


Характерной особенностью процесса получения простого суперфосфата является затвердевание реакционной массы по мере растворения фосфата вследствие кристаллизации сульфата кальция в камере. Вторая стадия процесса протекает очень медленно и завершается в период складского дозревания продукта в течение длительного времени (6—25 сут в зависимости от вида фосфатного сырья). В этом основная сложность создания компактных непрерывно действующих технологических линий для производства простого суперфосфата без складского дозревания.

Процессы получения двойного суперфосфата и других высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений базируются на производстве экстракционной фосфорной кислоты.

В основе производства экстракционной фосфорной кислоты лежат два взаимозависимых процесса: растворение фосфатного сырья в смеси серной и фосфорной кислот и кристаллизация сульфата кальция. В зависимости от температурно-концентрационных условий, а также от присутствующих в фосфатном сырье примесей, перешедших в раствор, твердая фаза сульфата кальция может быть представлена одной из трех форм: дигидратом  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полугидратом  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или ангидритом  $\text{CaSO}_4$ . Модификация кристаллов сульфата кальция определяет в целом технологический процесс получения экстракционной фосфорной кислоты, который соответственно называют дигидратным, полугидратным или ангидритным.

Реакция сернофосфорнокислотного растворения фторапатита в общем случае имеет вид:



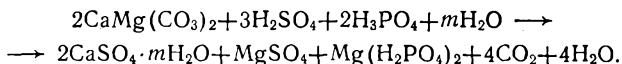
Кристаллический осадок сульфата кальция отделяют от фосфорной кислоты фильтрованием. Интенсивность этого процесса зависит главным образом от размера и однородности кристаллов сульфата кальция. Формирование хорошо фильтруемого осадка сульфата кальция достигается поддержанием определен-

ных температурно-концентрационных параметров на стадии растворения фосфатного сырья и кристаллизации сульфата кальция.

Отличительной особенностью процесса растворения фосфатного сырья при получении экстракционной фосфорной кислоты является искусственное создание избытка жидкой фазы на стадии растворения за счет рециркуляции так называемой оборотной фосфорной кислоты — смеси части продукционной кислоты с растворами, образующимися при отмывке осадка сульфата кальция (фосфогипса). При этом растворение фосфата осуществляется в подвижной суспензии сульфата кальция в сернофосфорнокислом растворе (пульпе).

Большинство присутствующих в фосфате примесей также вступает в реакцию с кислотами и в той или иной степени переходит в раствор, загрязняя фосфорную кислоту.

Если в перерабатываемом фосфате присутствуют карбонаты (кальцит, доломит, сидерит и др.), они легко растворяются с образованием соответствующих сульфатов и фосфатов:

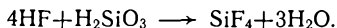


Сульфаты и фосфаты магния, обладающие хорошей растворимостью в этих условиях, практически полностью переходят в раствор, увеличивают его вязкость и ухудшают кристаллизацию сульфата кальция.

Глауконит и селадонит \*, а также минералы, содержащие гидроксиды железа, легко разлагаются кислотами, выделяя в раствор ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , а также  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Образующиеся фосфаты железа\*\* имеют незначительную растворимость и в процессе разложения могут выпадать в осадок вместе с фосфогипсом, понижая извлечение  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор. Оставшиеся в растворе фосфорной кислоты оксиды железа и алюминия понижают качество кислоты, так как при ее переработке в удобрения часть  $\text{P}_2\text{O}_5$  остается в водонерастворимой и неусвояемой форме \*\*\*.

Силикаты магния, например форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), реагируют с кислотой, образуя переходящие в раствор мономagneзийфосфат и диоксид кремния.

Выделяющийся при разложении апатита фторид водорода взаимодействует с кремниевой кислотой, практически всегда присутствующей в растворе вследствие разложения нефелина, глауконита и силикатов:



В зависимости от условий разложения  $\text{SiF}_4$  в большей или меньшей степени выделяется в газопаровую фазу, большая же его часть остается в растворе фосфорной кислоты в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , которая взаимодействует с щелочными оксидами нефелина и глауконита, образуя малорастворимые кремнефториды натрия и калия ( $\text{K, Na})_2\text{SiF}_6$ . Таким образом, фтор, содержащийся в фосфатном сырье, распределяется между всеми тремя продуктами разложения: продукционной фосфорной кислотой, фосфогипсом и газопаровой фазой.

\* Глауконит — минерал переменного состава, близкий к гидрослюдам, содержит 40—50%  $\text{SiO}_2$ ; 15—30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2—10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1—3%  $\text{FeO}$ ; 2—4%  $\text{MgO}$ ; 0,5—1,5%  $\text{CaO}$ ; 6—9%  $\text{K}_2\text{O}$ ; до 2%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 6—8%  $\text{H}_2\text{O}$ . Селадонит — распространенная в фосфоритных рудах разновидность глауконита, наиболее богатая оксидами железа.

\*\* При 80 °С и концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе до 40% и ниже в осадок выпадает средняя соль состава  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При концентрации выше 40%  $\text{P}_2\text{O}_5$  выпадает гидросоль (кислая соль) состава  $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  [22].

\*\*\* На практике не следует рекомендовать для переработки в экстракционную фосфорную кислоту фосфатное сырье, в котором массовое соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 100/\text{P}_2\text{O}_5 > 10\%$ , если к тому нет дополнительных стимулов (использование побочных продуктов, низкая стоимость сырья и др.).



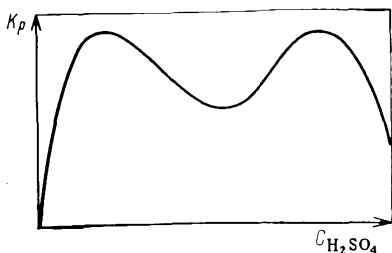
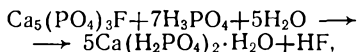


РИС. 2-1. Зависимость степени растворения фосфата  $K_p$  от концентрации исходной серной кислоты  $C_{H_2SO_4}$

При получении двойного суперфосфата природный фосфат растворяют фосфорной кислотой:



При непрерывном перемешивании фосфата и фосфорной кислоты их взаимодействие протекает в подвижной суспензии, жидкая фаза которой содержит фосфорную кислоту и растворимые продукты реакции. Этот этап растворения протекает вначале быстро, а затем замедляется вследствие нейтрализации фосфорной кислоты. Длительность растворения фосфата в реакторах составляет 3—10 мин — для камерного способа и 1—3 ч для непрерывного поточного способа. Завершается процесс растворения для камерного способа в течение длительного складского дозревания (15—30 сут), а для поточного способа — при сушке реакционной массы в течение 40—60 мин.

Различия в способах производства суперфосфатов и экстракционной фосфорной кислоты определяются, с одной стороны, видом и качеством фосфатного сырья, с другой — физико-химическими условиями технологического процесса.

### 2.1.1. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ

**Получение простого суперфосфата.** Скорость растворения фосфата зависит от концентрации серной кислоты, состава и степени пересыщения жидкой фазы суперфосфата продуктами реакции. На рис. 2-1 показан общий вид зависимости степени растворения за определенное время (изохрона) от начальной концентрации серной кислоты [23].

С увеличением концентрации разбавленных растворов степень, а следовательно, и скорость растворения фосфата увеличиваются. При определенной концентрации серной кислоты изменяется состав выделяющегося в твердую фазу сульфата кальция и уменьшаются размеры кристаллов, что приводит к отложению последних на поверхности зерен фосфата и снижению скорости растворения. Затем с увеличением концентрации растворов до определенного предела вновь повышается степень растворения фосфата, после чего начинается необратимое снижение степени растворения при высоких концентрациях серной кислоты. Это качественное описание зависимости степени растворения от начальной концентрации серной кислоты типично для всех видов фосфатного сырья. С изменением вида сырья и условий растворения (температуры,



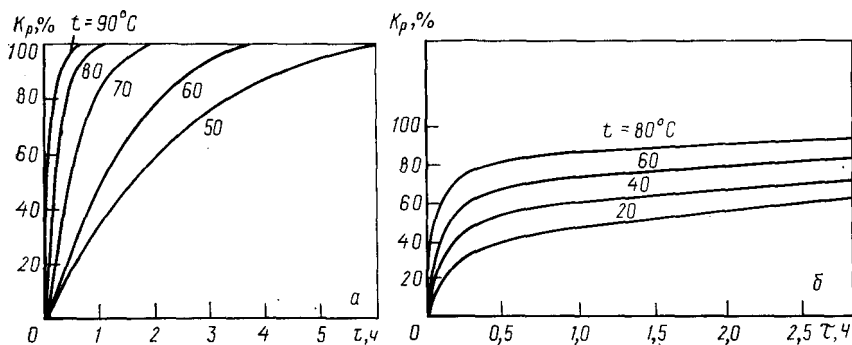


РИС. 2-2. Зависимость степени растворения фосфорита  $K_p$  от времени взаимодействия  $\tau$  при различной температуре  $t$ :

$a$  — серной кислотой (50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $б$  — фосфорной кислотой (20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

времени и т. д.) изменяется лишь положение экстремальных точек этой кривой.

Основным физическим фактором, определяющим скорость растворения фосфата серной кислотой, является диффузия ионов кальция в пограничном слое растворяющегося зерна фосфата. Скорость диффузии, а следовательно, и скорость растворения фосфата тем больше, чем выше концентрация в пограничном слое ионов кальция, определяемая растворимостью кристаллогидратов сульфата кальция. Таким образом, создавая условия повышенной растворимости сульфата кальция, можно способствовать повышению скорости растворения фосфата.

Снижать скорость растворения фосфата может кристаллизация сульфата кальция на поверхности растворяющихся зерен. Отложение мелких кристаллов в большей мере, чем крупных, тормозит процесс растворения фосфата вследствие образования плотного слоя, препятствующего прониканию растворителя к поверхности фосфатного вещества. Крупные кристаллы сульфата кальция образуют более рыхлый проницаемый слой на зернах фосфата, что в меньшей мере снижает скорость их растворения. Поэтому при растворении фосфата серной кислотой целесообразно создавать условия максимальной растворимости сульфата кальция, при которых скорость кристаллизации минимальна. Это приводит к образованию относительно крупных кристаллов сульфата кальция.

Скорость растворения природных фосфатов серной кислотой увеличивается с повышением температуры реакционной массы [24]. На рис. 2-2,  $a$  приведены кривые изменения степени растворения фосфорита 50%-й серной кислотой в зависимости от продолжительности процесса при различных температурах. При  $80^\circ\text{C}$  фосфорит растворяется практически полностью менее чем за 30 мин.

**Получение двойного суперфосфата.** При растворении фосфата фосфорной кислотой состав реакционной смеси непрерывно изменяется: вначале накапливаются ионы кальция в жидкой фазе и нейтрализуется первый водородный ион фосфорной кислоты, затем наступает полное насыщение раствора монокальцийфосфатом. Дальнейшее растворение фосфата происходит в насыщенных растворах фосфорной кислоты при выпадении в твердую фазу кристаллов моно- и дикальцийфосфата или их смеси.

Скорость растворения фосфата в фосфорной кислоте определяется диффузией наименее подвижных ионов кальция из пограничного слоя в раствор. В ненасыщенных растворах фосфорной кислоты скорость растворения фосфата выше, чем в насыщенных. Она понижается с увеличением степени нейтрализации первого водородного иона фосфорной кислоты, что, в свою очередь, замедляет достижение равновесной концентрации солей кальция в растворе (рис. 2-2, б).

Повышение температуры (за счет положительного теплового эффекта реакции) приводит к увеличению скорости растворения фосфата. Так, повышение температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  увеличивает скорость растворения апатита в разбавленных растворах фосфорной кислоты и в частично нейтрализованных растворах в 1,3—1,5 раза [25].

Скорость растворения фосфоритов Каратау при равном избытке фосфорной кислоты (10 г фосфорита в 200 мл кислоты) значительно больше, чем апатита. При  $60^{\circ}\text{C}$  уже через 30 мин степень разложения фосфорита в кислоте, содержащей 29%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , составляет 99,86%.

Нейтрализация фосфорной кислоты соединениями магния, кальция, полуторных оксидов резко уменьшает скорость растворения фосфатов. В фосфорной кислоте, нейтрализованной карбонатом магния на 30 и 50%, скорость растворения апатита при  $40^{\circ}\text{C}$  и соотношении  $\text{T}:\text{Ж}=1:30$  уменьшается в 3 и 14 раз соответственно [26].

На процесс растворения фосфата в растворах фосфорной кислоты, насыщенных фосфатами кальция, существенное влияние оказывает активность ионов водорода. Так, скорость растворения апатита очень мала в области осаждения  $\text{CaHPO}_4$ , что объясняется низкой активностью водородных ионов в этих условиях. В области осаждения  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  активность ионов водорода резко увеличивается, что приводит соответственно к повышению скорости растворения апатита.

Растворение в насыщенных растворах сопровождается кристаллизацией солей кальция на зернах апатита. В области низких концентраций растворов кристаллизуется  $\text{CaHPO}_4$  в виде плотных, плохопроницаемых тонкокристаллических пленок, что приводит к резкому замедлению дальнейшего растворения апа-

тата. В растворах, насыщенных  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , образуются более рыхлые пленки, практически не препятствующие растворению апатита. Наибольшая скорость растворения апатита достигается при концентрации раствора, насыщенного  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , от 46 до 48%  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температуре 40—100 °С.

На скорость растворения фосфатов фосфорной кислотой существенное влияние оказывает степень измельчения сырья: с увеличением размеров частиц фосфата процесс растворения замедляется. Эта закономерность подтверждается при оценке общей удельной поверхности зерен фосфата: кристаллический апатит обладает меньшей удельной поверхностью и растворяется медленнее, чем, например, фосфориты той же степени помола, которые имеют развитую внутреннюю поверхность зерен.

Интенсивность перемешивания — также важный фактор изменения скорости растворения фосфатов, так как она определяет интенсивность диффузионного обмена ионов между поверхностью зерен и жидкой фазой реакционной смеси. При этом, чем выше избыток жидкой фазы, тем равномернее распределение зерен фосфата в объеме реакционной смеси и выше скорость их растворения кислотами.

**Получение экстракционной фосфорной кислоты.** Особенностью взаимодействия фосфата со смесью серной и фосфорной кислот является выделение в твердую фазу кристаллогидратов сульфата кальция.

Изучению скорости растворения фосфатов в сернофосфорнокислых растворах на фоне кристаллизации сульфата кальция посвящено незначительное число работ. Это объясняется отсутствием простых и надежных методик и трудоемкостью исследования. В одной из немногих работ [27], выполненных для условий процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Флориды, показано, что скорость растворения этих фосфоритов при 65—85 °С в растворах фосфорной кислоты, содержащих 25—35%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и до 1,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , такова, что в течение 1—15 мин обеспечивается практически полное растворение фосфата.

Наиболее систематическое исследование процесса растворения апатита в сернофосфорнокислых растворах, содержащих 25—50%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 0—6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при температурах 65—105 °С выполнено в работе [28], авторы которой разработали новый метод исследования скорости растворения [29] с использованием радиоактивного индикатора (РАИ).

В качестве РАИ применяли изотоп фосфора  $^{32}\text{P}$ , который получали посредством облучения навески апатита в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов при интегральной дозе  $4 \cdot 10^{18}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2$  и последующем выдерживании в защитном свинцовом контейнере 7—10 сут с целью уменьшения наведенной активности короткоживущих изотопов, присутствующих в качестве примеси. Выбранная интенсивность облучения апатита не изменяла его химических свойств и параметров кристаллической решетки.

В опытах использовали стандартный апатитовый концентрат следующего гранулометрического состава:

Класс, мм . .	+0,16	—0,16+0,1	—0,1+0,063	—0,063+0,05	—0,05
Выход, % . .	7,0	15,1	12,6	12,8	52,5

В герметичный реактор, снабженный мешалкой ( $n=150 \text{ мин}^{-1}$ ), помещали 600 мл сернофосфорнокислого раствора при разной степени насыщения по сульфату кальция и выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре. Затем в реактор вводили порцию апатита с  $^{32}\text{P}$ . Скорость растворения апатита определяли путем измерения активности жидкой фазы в каждый текущий момент времени. Сопоставление различных методов определения степени извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор с использованием РАИ с методами, описанными в литературе, показало, что метод РАИ имеет более высокую точность и отличается от известных методов высокой экспрессностью (трудозатраты уменьшаются в 10—20 раз).

На рис. 2-3, а изображены кривые зависимости степени растворения апатита (коэффициента извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор) от времени его взаимодействия с фосфорнокислыми растворами для условий полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты [29].

Как видно из рис. 2-3, а, при отсутствии или небольших концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе апатит практически полностью растворяется за 5—6 мин. Повышение содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе фосфорной кислоты до 0,75—6,0% приводит к уменьшению коэффициента извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор до уровня 93,0—65,0% при продолжительности взаимодействия 10 мин.

Повышение концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе при постоянном содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и неизменной температуре приводит к замедлению процесса растворения фосфата (рис. 2-3, б). Повышение температуры раствора с 95 до 105 °С при содержании в нем 36%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к увеличению степени растворения апатита (рис. 2-3, в).

Аналогичные закономерности скорости растворения апатита получены и для условий дигидратного процесса получения ЭФК [29].

Замедление скорости растворения апатита при повышении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в фосфорнокислых растворах объясняется образованием сульфатных пленок на поверхности фосфата вследствие снижения растворимости сульфата кальция. Этот факт подтверждает предположения, приводимые в работах [23, 26]. Сульфатные пленки, образованные при различных условиях, имеют разную проницаемость для фосфорнокислого раствора, о чем свидетельствует медленное увеличение  $K_{\text{извл}}$  в раствор во времени. В этой связи можно предположить, что процесс растворения фосфатного сырья протекает в два этапа: в начальный момент взаимодействия процесс идет в кинетической области, затем лимитирующей стадией растворения становится диффузия реагентов.

По данным, приведенным на рис. 2.4, рассчитаны степени пересыщения фосфорнокислых растворов по  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от условий растворения апатита (табл. 2,1).

Для условий растворения апатита, определяющих полугидратный процесс получения фосфорной кислоты, образование сульфатных пленок наблюдалось

при степени пересыщения раствора по  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , равном 137—188%. В условиях растворения применительно к дигидратному процессу сульфатные пленки на зернах апатита образуются при степенях пересыщения раствора по  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , равных 160—200%.

Результаты исследования скорости растворения апатита в сернофосфорнокислых растворах [28] позволили установить «пороговые» значения концентраций серной кислоты для полу-гидратного (0,75—1,0%) и дигидратного (2,0—2,5%) процессов получения экстракционной фосфорной кислоты, при которых образуются сульфатные пленки на зернах апатита.

## 2.1.2. ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

Процесс растворения высококарбонатных фосфоритов (например, Каратауского и Актюбинского бассейнов и многих зарубежных) сопровождается интенсивным пенообразованием, что приводит к снижению производительности основного оборудования и повышению потерь  $\text{P}_2\text{O}_5$  с кислыми стоками [30, 31].

Пенообразование является следствием разложения карбонатных минералов (кальцита, доломита), присутствующих в фосфатном сырье. При их разложении выделяется большое количество диоксида углерода, являющегося основной составляющей газовой фазы пены. Некоторая ее часть приходится на долю фтористых газов и воздуха, адсорбированного минералами с большой удельной поверхностью. Такими минералами в отечественных фосфоритах являются глины, содержание которых в них колеблется от 3 до 6%, а удельная поверхность составляет около  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

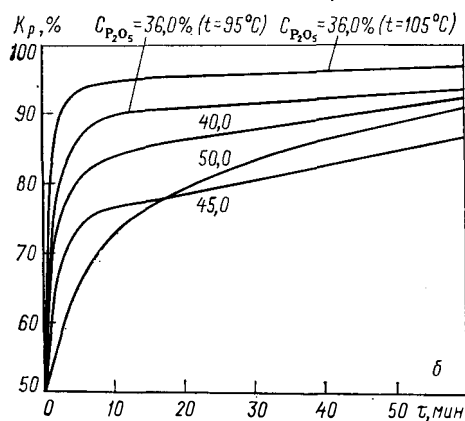
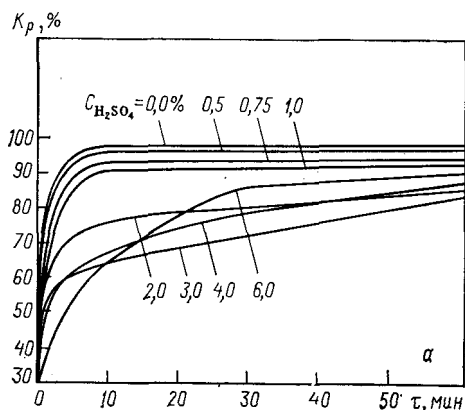


РИС. 2-3. Зависимость степени растворения апатита  $K_p$  от времени взаимодействия  $\tau$  при температуре 95 °C:

а — содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе 36% при различной концентрации серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б — содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе 1% при различной концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ )

**Таблица 2.1.** Изменение степени пересыщения фосфорнокислых растворов по  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при различных условиях растворения апатита

Содержание $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , % $\text{CaO}$	Концентрация $\text{CaO}$ в растворе, %	Степень пересыщения, %
Полугидратный процесс, $t=95^\circ\text{C}$ , $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}=36\%$			
0,00	0,510	0,679	133
0,50	0,434	0,606	139
0,75	0,392	0,546	139
1,00	0,358	0,512	143
1,50	0,280	0,421	150
2,00	0,202	0,336	163
3,00	0,173	0,248	143
4,00	0,140	0,218	156
6,00	0,078	0,147	188
Дигидратный процесс, $t=70^\circ\text{C}$ , $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}=30\%$			
0,0	0,560	0,717	128
1,5	0,266	0,416	156
2,0	0,238	0,388	163
2,5	0,210	0,336	160
3,0	0,196	0,317	162
6,0	0,084	0,168	200

Пена, как и все дисперсные системы, является термодинамически неустойчивой из-за высокой удельной поверхности. Относительную устойчивость пенам придают поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые, адсорбируясь на границе раздела фаз, образуют защитную пленку, препятствующую коалесценции пузырьков [32]. Устойчивость пене придают также высокодисперсные твердые частицы, которые выносятся на поверхность из объема пульпы. Частички концентрируются на межфазной поверхности и предотвращают слияние отдельных пузырьков. Механизм процесса пенообразования в экстракторах, вероятно, аналогичен механизму процесса пенной флотации.

Таким образом, пена, образованная при химическом растворении высококарбонатных фосфоритов, представляет собой трехфазную систему. Из-за избытка газовой фазы пузырьки пены не приобретают сферической формы, а представляют собой полиэдрические ячейки (наподобие сот), стенками которых являются тонкие пленки фосфорной кислоты, стабилизированные ПАВ и тонкодисперсными твердыми частицами.

Средний размер частиц твердой фазы пены равен  $\approx 5$  мкм. В основном твердая фаза пены представлена нерастворимым остатком фосфатного сырья (на 75—80%) и мелкими кристаллами дигидрата сульфата кальция (на 15—20%). В пену увлекается также незначительная часть частиц тонкодисперсного фосфата (3—5%).

Таблица 2.2. Характеристика образцов фосфатного сырья Каратау

Образец	Химический состав, %				Высота столба пены, мм	Устойчивость пены, с	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	MgO	н. о.		полное разрушение	разрушение половины объема пены
Флотконцентрат (карбонатная флотация, флотреагент СЖК)	25,0	5,0	2,1	21,3	120	180	70
Флотконцентрат (карбонатно-фосфатная флотация, флотреагент СЖС)	26,1	6,1	1,9	17,6	140	300	85
Фосфоритная мука:							
Джанатас	24,8	5,6	2,3	17,5	110	90	40
Кистас	24,8	9,6	4,2	11,7	200	140	55

Процесс пенообразования при растворении фосфата изучали для различных образцов фосфатного сырья Каратау. В табл. 2,2 приведены химический состав этих образцов и характеристика пены, образующейся при их переработке [31]. Кривые, описывающие процесс пенообразования во времени, для различных образцов фосфатного сырья Каратау приведены на рис. 2-4, а.

Пенообразующую способность фосфатного сырья при его растворении в фосфорнокислых растворах оценивали следующими показателями:

интенсивностью пенообразования, выраженной высотой столба пены;  
устойчивостью пены — временем ее существования с момента возникновения до момента разрушения (полного или половины объема).

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание карбонатов в сырье оказывает существенное влияние на высоту столба пены. Однако пена, образованная небогащенными фосфоритами, сравнительно быстро разрушается. Флотационные концентраты дают более устойчивую пену вследствие присутствия в них остатков ПАВ (СЖК — синтетических жирных кислот или СЖС — синтетических жирных спиртов).

Эти результаты хорошо согласуются с показателями работы промышленных установок Алмалыкского химического завода, на котором в экстракционную фосфорную кислоту перерабатывают как флотконцентрат, так и фосфоритную руду сухого помола. Переработка фосфоритной муки, содержащей 24,5—25,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 5—6% CO<sub>2</sub>, не вызывает затруднений; образующаяся пена разрушается в процессе перемешивания пульпы. При растворении флотационного концентрата аналогичного химического и гранулометрического состава пена переливается через неплотности крышки экстракторов, что приводит к прямым потерям P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с кислыми стоками. Устойчивая пена забивает газоходы системы абсорбции, препятствует равномерному распределению фосфата в объеме пульпы, осложняет процесс охлаждения пульпы и т. п. Во избежание этих негативных последствий пенообразования приходится снижать производительность установок.



На флотационном концентрате карбонатной флотации изучена пенообразующая способность различных фракций фосфатного сырья. Как видно из рис. 2-4, б, наиболее интенсивное пенообразование наблюдается при растворении тонких фракций сырья (менее 0,061 мм). Для более крупных фракций пенообразующая способность снижается в 2,5 раза. Это объясняется тем, что наиболее тонкие фракции фосфата обогащены карбонатсодержащими минералами, скорость растворения которых еще более возрастает за счет большей поверхности взаимодействия с раствором. Кроме того, тонкие фракции обогащены халцедоном и глинами — основными стабилизаторами пены.

Определено (рис. 2-5, а) максимальное содержание тонких фракций во флотконцентрате (10% фракции — 0,061 мм), не оказывающего негативного влияния на пенообразование [31]. В стандартном же флотационном концентрате содержание тонких фракций значительно выше (35—50%), причем основная доля приходится на зерна размером менее 0,02 мм.

Повышение температуры при прочих равных условиях приводит к увеличению интенсивности пенообразования, однако устойчивость пены при этом существенно понижается (рис. 2-5, б) в связи с тем, что с повышением температуры возрастает скорость растворения и фосфата, и сопутствующих карбонатсодержащих минералов. Повышение температуры одновременно приводит к понижению вязкости фосфорнокислого раствора, усиливает тепловые колебания адсорбированных молекул ПАВ, снижает устойчивость их гидратных слоев [33], что в совокупности приводит к ускорению истечения жидкости из пены и ее разрушению.

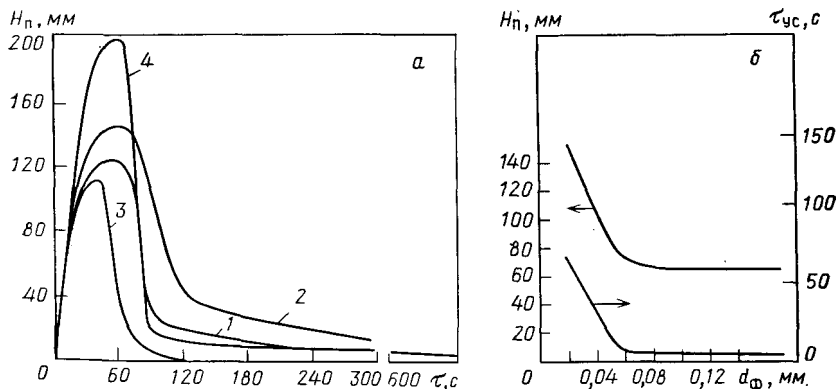


РИС. 2-4. Зависимость высоты слоя пены  $H_n$  (виды а и б) и времени сохранения половины ее объема  $\tau_{0.5}$  (вид б) при  $t=75^\circ\text{C}$  и  $\text{Ж:Т}=2,5:1$  от различных параметров:

а — от времени растворения различных образцов фосфатного сырья  $\tau$  (1—4 — номера образцов в табл. 2,2); б — от размера частиц фосфатного сырья  $d_\phi$



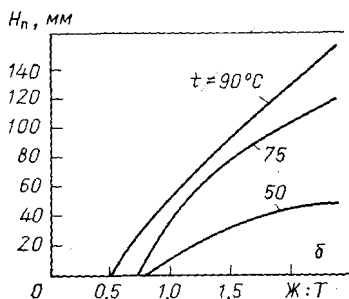
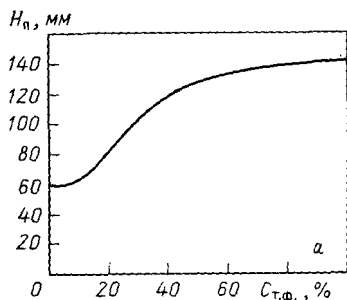


РИС- 2-5. Зависимость высоты пены  $H_n$  от различных факторов:  
 а — от содержания тонких фракций ( $-0,061$  мм) в фосфатном сырье  $C_{т.ф.}$ ;  
 б — от Ж : Т в пульпе при различных температурах

Снижение соотношения жидкой и твердой фаз в пульпе уменьшает интенсивность пенообразования (см. рис. 2-8), и при отношении Ж : Т, равном 0,5—0,75 : 1, пенообразование практически отсутствует. При отношении Ж : Т в пульпе, равном 0,5—0,75 : 1, жидкой фазы недостаточно для образования каркаса ограничивающего пузырьки газа, в результате чего эмульсия «газ в жидкости» переходит в свою противоположность — «жидкость в газе», — и пена над слоем пульпы отсутствует.

На основе изложенного выявлены следующие приемы, обеспечивающие уменьшение или полное устранение пенообразования при растворении фосфатного сырья Каратау:

предварительное декарбонизационное снижение содержания карбонатов в сырье путем его предварительного обжига;

помол фосфата с пониженным выходом тонких фракций (размером менее 0,061 мм) не более 10%;

предварительная декарбонизация фосфата в густых пульпах при отношении Ж : Т = 0,5—0,75 : 1.

Опытные испытания способа получения экстракционной фосфорной кислоты с предварительной декарбонизацией флотационного концентрата Каратау в густых пульпах [34] подтвердили результаты лабораторных исследований.

Выше были описаны негативные последствия пенообразования при фосфорнокислом растворении фосфоритов и намечены основные пути борьбы с этим явлением при переработке карбонатсодержащих фосфоритов. Однако в этих же процессах (при получении экстракционной фосфорной кислоты) пенообразование можно рассматривать как явление положительное.

Оценивая состав жидкой и твердой фаз пены, мы убеждаемся в том, что ее жидкая фаза — это фосфорнокислый раствор, а твердая фаза пены представлена в основном минералами нерастворимого остатка фосфатного сырья, т. е. в ней практически отсутствует  $P_2O_5$ . Учитывая это обстоятельство, в НИУИФ НПО

«Линдуберия» разработан способ получения экстракционной фосфорной кислоты из высококарбонатных руд Каратау, позволяющий повысить производительность основного оборудования за счет степени использования сырья путем предварительного его обогащения [35, 36]. Согласно этому способу растворение фосфатного сырья проводят в две стадии. На первой стадии растворяют карбонатную часть сырья и выводят из процесса пенный продукт, на второй — растворяют основную часть фосфатного сырья, не содержащую уже наиболее тонкодисперсной части нерастворимого остатка.

По данным опытных испытаний, предварительная обработка фосфоритов Каратау фосфорнокислыми растворами с выводом пенного продукта в количестве 200—400 кг на 1 т фосфорита позволила практически исключить пенообразование в экстракторе и увеличить производительность установки на 10—50% без снижения степени использования сырья.

Содержание твердой фазы в пенном продукте составляло 6—10%, а в продукционной фосфорной кислоте после ее смешения с пенным продуктом — 1—4%. Состав жидкой фазы пены отличался несколько повышенным (на 0,1—1,5%) содержанием  $P_2O_5$  и пониженным содержанием  $SO_3$  (0,8—1,0%).

### 2.1.3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ

Как уже указывалось, скорость процесса физического растворения в общем случае определяется рядом последовательных стадий: диффузионным переносом растворителя к поверхности взаимодействия, переходом вещества из твердой фазы в растворенное состояние вблизи поверхности взаимодействия и диффузионным отводом растворенного компонента в основную массу раствора. При этом скорость процесса определяется либо диффузией реагента к поверхности частицы (при физико-химическом растворении), либо диффузией растворенного вещества от поверхности частицы в основную массу раствора (при физическом растворении).

Известны случаи [37], когда скорость растворения вещества определяется не диффузией, а химической кинетикой межфазового взаимодействия твердого вещества с жидкостью или когда роль химической кинетики сопоставима с ролью диффузионной кинетики. В этих случаях сопротивление переходу вещества в раствор складывается из двух составляющих:

$$1/K_{\text{общ}} = 1/K_r + 1/K, \quad (2.1)$$

где  $K_r$  — константа скорости межфазового процесса;  $K$  — коэффициент диффузии (массоотдачи).

Согласно уравнению (2.1) диффузионное растворение имеет место при  $1/K_r < 1/K$ , т. е. при больших скоростях межфазового процесса. При  $1/K_r \gg 1/K$  скорость процесса лимитируется межфазовым процессом. Возможны случаи, когда скорости обоих процессов сопоставимы.

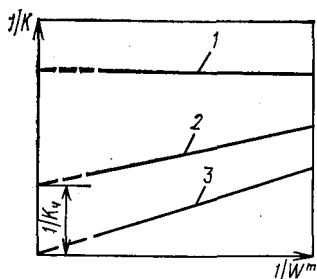


РИС. 2-6. Границы стадий кинетики растворения:

- 1 — кинетический процесс;  
2 — диффузионно-кинетический процесс;  
3 — диффузионный процесс

Константа  $K_r$  зависит от температуры, но не зависит от скорости движения растворителя  $w$ , в то же время величина константы  $K$  определяется гидродинамическими условиями обтекания частицы жидкостью:  $K \sim w^m$ , поэтому:

$$1/K_{\text{общ}} = 1/K_r + \text{const}/w^m. \quad (2.2)$$

По уравнению (2.2) можно, имея экспериментальную зависимость  $K_{\text{общ}}$  от скорости обтекания частицы жидкостью, определять лимитирующую стадию растворения вещества (рис. 2-6).

Для диффузионного процесса скорость межфазового перехода вещества значительна, а скорость процесса растворения лимитируется массоотдачей с движущей силой  $C_s - C_1$ :

$$-dG/d\tau = KF(C_s - C_1), \quad (2.3)$$

где  $G$  — масса растворяющейся частицы в момент времени  $\tau$ ;  $K$  — коэффициент массоотдачи;  $F$  — поверхность частицы в тот же момент времени;  $C_s$  — концентрация насыщения;  $C_1$  — концентрация вещества в основной массе раствора.

При химическом растворении твердого тела, если скорость реакции велика, то концентрация реагента на поверхности тела практически равна нулю, и движущая сила по величине совпадает с концентрацией  $C_A$ :

$$-dG/d\tau = mKFC_A, \quad (2.4)$$

где  $m$  — коэффициент, равный отношению эквивалентных масс реагирующих веществ;  $C_A$  — концентрация реагента.

При растворении фосфата образующаяся твердая фаза — сульфат кальция кристаллизуется в пересыщенном растворе. Часть кристаллов формируется непосредственно на поверхности растворяющейся частицы фосфата, уменьшая ее свободную поверхность, причем экранирование поверхности тем значительнее, чем больше концентрация твердых частиц в растворе.

На рис. 2-7 изображена схема распределения концентраций при растворении тела  $N$  с образованием продуктов реакции в виде пленки постоянной пористости  $r$  толщиной  $h$  [38].

Для установившегося процесса справедливы следующие уравнения:

$$dM/Fd\tau = \underbrace{K(C_1 - C_h)}_1 = \underbrace{D_h/h(C_h - C_r)}_2 = \underbrace{K_r C_r}_3, \quad (2.5)$$

где  $M$  — масса реагента, подводимого к поверхности реакции  $F$  за время  $\tau$ ;  $K$  — коэффициент массоотдачи;  $C_1$  — концентрация вещества в основной массе раствора;  $C_h$  — концентрация вещества на границе жидкая фаза — пористая пленка;  $D_h$  — коэффициент массопроводности пористой пленки толщиной  $h$ ;  $K_r$  — коэффициент скорости межфазового процесса;  $C_r$  — концентрация вещества на поверхности реакции; цифры 1, 2, 3 обозначают потоки вещества к поверхности пленки, через пленку и поверхность реакции соответственно.

С другой стороны, масса реагента, подводимого к поверхности реакции, определяется соотношением

$$dM = \rho_h F dh m, \quad (2.6)$$

где  $\rho_h$  — плотность материала пленки;  $m$  — стехиометрический коэффициент пересчета, равный отношению эквивалентных масс реагента и продуктов реакции.

В результате подстановки (2.6) в (2.5) и последующего интегрирования получена зависимость, определяющая толщину пленки как функцию времени:

$$h^2/2D_h + (1/K + 1/K_r)h = C_1\tau/m\rho_h. \quad (2.7)$$

Рассмотрен [39] случай растворения частицы вещества  $N$ , которая взаимодействует с раствором реагента  $A$  с образованием пористой пленки  $n$ . Математическое описание процесса растворения базируется на допущении, что при отложении продуктов реакции на поверхности частицы образуется проницаемая сферическая пленка (рис. 2-8) толщиной  $l = R_h - r_0$ .

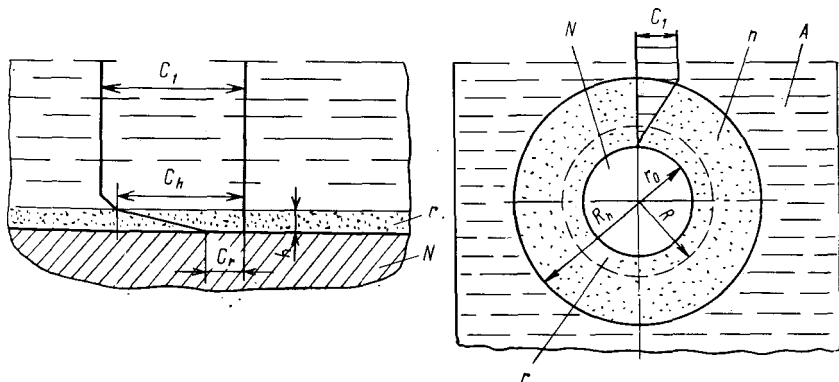


РИС. 2-7. Схема распределения концентраций при растворении твердого тела с образованием продуктов реакции в виде пленки постоянной пористости (обозначения — в тексте)

РИС. 2-8. Схема растворения частицы с образованием сферического слоя из продуктов реакции (обозначения — в тексте)

Система уравнений, описывающих кинетику процесса. в этом случае имеет вид:

$$-dM_N/d\tau = nD_n F(dC/dl)_{r=r_0}, \quad (2.8)$$

$$C = C_1(1/r_0 - 1/r)/(1/r_0 - 1/R_n), \quad (2.9)$$

$$^{4/3}\pi(R_n^3 - r_0^3)\rho_n = m^{4/3}\pi(R^3 - r_0^3)\rho_r, \quad (2.10)$$

где  $n$  — стехиометрический коэффициент пересчета от исходного вещества к реагенту;  $D_n$  — коэффициент диффузии реагента в пористой среде  $n$ ;  $C$  — концентрация реагента;  $r_0$  — радиус (текущий) растворимой частицы;  $R_n$  — радиус пористого сферического образования;  $m$  — стехиометрический коэффициент пересчета от пористого материала  $n$  к исходному веществу  $N$ ;  $R$  — первоначальный радиус частицы.

Уравнение (2.8) определяет количество вещества, взаимодействующего с реагентом  $A$ , диффундирующим через пористую пленку  $n$ . Уравнение (2.9) описывает распределение концентраций реагента в среде  $n$ , а уравнение (2.10) представляет собой материальный баланс исходного вещества и твердых продуктов реакции.

Интегрирование системы уравнений (2.8) — (2.10) приводит к следующим выражениям:

$$1 - \varphi^2 + \{1 - [\alpha + (1 - \alpha)\varphi^3]^{2/3}\}/(\alpha - 1) = (2D_n n l / R^2 \rho_r) \tau, \quad (2.11)$$

где  $\varphi = r_0/R$ ;  $\alpha = m\rho_r/\rho_n$ ;

$$(\alpha - \alpha^{2/3})/(\alpha - 1) = (2D_n n C / R^2 \rho_r) \tau_s, \quad (2.12)$$

где  $\tau_s$  — время полного растворения ( $\varphi=0$ ).

Решая совместно (2.11) и (2.12), получим:

$$\{[\alpha + (1 - \alpha)\varphi^3]^{2/3} - [\alpha + (1 - \alpha)\varphi^2]\}/(\alpha^{2/3} - \alpha) = \tau/\tau_s. \quad (2.13)$$

Для уравнения (2.13) получены упрощенные решения:

при больших значениях  $\alpha$  ( $\alpha \gg 1$ )

$$1 - \varphi^2 = \tau/\tau_s, \quad (2.14)$$

при  $\alpha = 1$

$$1 - 3\varphi^2 + 2\varphi^3 = \tau/\tau_s. \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) хорошо известно. Оно описывает кинетику извлечения твердой фазы из пористых тел [40—42].

Рассмотрены также [39] гетерогенные реакции, в результате которых труднорастворимые продукты реакции  $\Pi$  выделяются во всем реакционном объеме. Пока вещество  $\Pi$  находится в растворе, скорость растворения является постоянной (при постоянных поверхности взаимодействия и концентрации реагента). С момента выпадения в растворе кристаллов вещества  $\Pi$  скорость растворения начинает уменьшаться вследствие выпадения части твердой фазы на поверхности растворимой частицы. С увеличением концентрации кристаллов в растворе степень экранизации поверхности растет. Между частицами, находящимися в растворе, и частицами, выпавшими на реакционной поверхности, возникает своеобразное равновесие, определяемое скоростью обтекания поверхности растворения раствором, т. е. гидродинамическими условиями вблизи поверхности частицы. С увеличением скорости обтекания равновесие смещается в сто-

рону раствора, т. е. число инертных частиц, экранирующих поверхность, уменьшается.

Для описания экспериментальных данных по кинетике растворения горизонтальной пластины фосфорита в растворе серной кислоты использована кривая равновесия [41]:

$$(F_0 - F_1)/F_0 = C_n/C_n^*, \quad (2.16)$$

где  $F_0$  — общая поверхность пластины;  $F_1$  — поверхность, свободная для реакции;  $C_n$  — концентрация кристаллов сульфата кальция (экранирующего вещества) в растворе;  $C_n^*$  — концентрация, при которой поверхность реакции полностью закрыта экранирующим веществом.

Левая часть уравнения (2.16) — степень экранирования.

При  $F_0 = \text{const}$  и  $C_A = \text{const}$  (концентрация реагента) получается согласующееся с опытными данными уравнение кинетики:

$$C_n = C_n^* \{1 - \exp[(pF_0 C_A K / V C_n^*) \tau]\}, \quad (2.17)$$

где  $p$  — стехиометрический коэффициент пересчета от реагента к твердым продуктам реакции;  $V$  — объем раствора.

#### 2.1.4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

##### **Модификации сульфата кальция, условия их образования.**

В зависимости от температурно-концентрационных условий, а также от присутствующих в фосфатном сырье примесей, перешедших в раствор, твердая фаза сульфата кальция может быть представлена одной из трех форм: дигидратом  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полугидратом  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или ангидритом  $\text{CaSO}_4$ .

Дигидрат (гипс) образует кристаллы преимущественно моноклинной системы в пластинчатой, столбчатой, игольчатой и волокнистой формах. Кристаллическая структура гипса характеризуется слоистой решеткой, в которой слои  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  разделены молекулами воды [26].

Полугидрат кристаллизуется в гексагональной сингонии и существует в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -разновидностей, первая из которых представляет собой хорошо сформированные кристаллы (игольчатые, призматические или ромбовидные).  $\beta$ -Полугидрат сульфата кальция выделяется из жидкой фазы при нагревании  $\alpha$ -полугидрата в 2%-м растворе  $\text{NaOH}$ . В отличие от  $\alpha$ -полугидрата  $\beta$ -полугидрат характеризуется большей дисперсностью, меньшей организованностью кристаллической структуры.

Ангидрит (безводный сульфат кальция) кристаллизуется в ромбической системе с образованием мелких прямоугольных, ромбовидных, ромбовидно-пирамидальных и призматических кристаллов (нерастворимый  $\alpha$ -ангидрит) [26].

При нагревании  $\alpha$ -полугидрата в вакууме в течение 1,5—2,0 ч и температуре 95—100 °С или  $\beta$ -полугидрата при атмосферном давлении и температуре 100—102 °С в течение 18—20 ч образуются так называемые  $\alpha$ - и  $\beta$ -обезвоженные полугидраты [43].

При выдерживании на воздухе они быстро поглощают влагу и возвращаются в исходное состояние. При длительном обезвоживании  $\alpha$ - и  $\beta$ -полу-

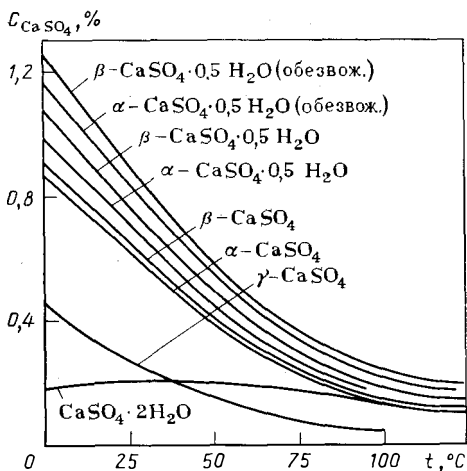


РИС. 2-9. Зависимость концентрации  $C_{CaSO_4}$  различных модификаций сульфата кальция в воде от температуры  $t$  [44]

гидратов под вакуумом (13—130 Па) при температуре 100 °С или при нагревании  $\alpha$ - и  $\beta$ -обезвоженных полуhydrатов соответственно до 220—240 и 340—380 °С при атмосферном давлении образуются модификации так называемого растворимого безводного сульфата кальция [44]:  $\alpha$ - и  $\beta$ -ангидриты, обладающие повышенной растворимостью в воде по сравнению с естественной модификацией ангидрита —  $\gamma$ -ангидритом (рис. 2-9).

Полугидрат сульфата кальция дегидратируется в три стадии [45]. Вначале (при 40—140 °С) удаляется гигроскопическая влага, в диапазоне 160—210 °С  $\alpha$ -полугидрат переходит в  $\alpha$ -обезвоженный полугидрат, который при 230—280 °С превращается в ангидрит.

В процессе получения экстракционной фосфорной кислоты в твердую фазу вначале выделяется  $\alpha$ -полугидрат [46, 47], который переходит затем в стабильную для данных условий модификацию сульфата кальция. Скорость фазового перехода одной модификации в другую определяется концентрацией и скоростью растворения метастабильной фазы, степенью пересыщения раствора.

Области существования кристаллогидратов сульфата кальция в условиях, приближенных к производству экстракционной фосфорной кислоты, показаны на рис. 2-10 [48]. В реальных условиях при использовании различных видов фосфатного сырья области существования кристаллогидратов сульфата кальция существенно расширяются.

**Растворимость сульфата кальция.** В разбавленной серной кислоте сульфат кальция выделяется в твердую фазу в виде всех трех модификаций — ангидрита, полугидрата и дигидрата [49]. В 5—10%-й серной кислоте при 50 °С растворимость  $CaSO_4$  максимальна и равна  $\approx 0,4\%$ . С разбавлением серной

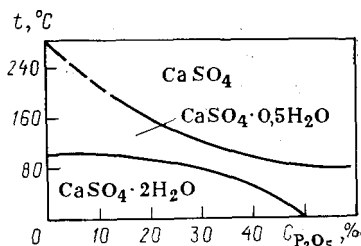


РИС. 2-10. Области существования кристаллогидратов сульфата кальция

кислоты растворимость сульфата кальция уменьшается до 0,2%, т. е. до растворимости его в чистой воде; еще ниже растворимость сульфата кальция ( $\approx 0,015\%$ ) в 50%-й серной кислоте.

Дигидрат сульфата кальция имеет наибольшую растворимость (0,7%) при 25°C в растворах фосфорной кислоты концентрацией 18,0—19,0%  $P_2O_5$ . С ее увеличением до 55%  $P_2O_5$  растворимость дигидрата падает до 0,17%  $CaSO_4$ . Растворимость дигидрата увеличивается с повышением температуры от 25 до 80°C, причем максимум его растворимости приходится на диапазон концентраций фосфорной кислоты 18—25%  $P_2O_5$  (рис. 2-11, а).

Полугидрат в фосфорной кислоте растворяется лучше, особенно в разбавленных растворах (7—28%  $H_3PO_4$ ) при 25—80°C; растворимость полугидрата максимальна при концентрации 20%  $H_3PO_4$  и составляет 1,60—1,66%; в фосфорнокислых растворах, содержащих 45—54%  $P_2O_5$ , при 120°C растворимость полугидрата уменьшается от 1,06 до 0,78%. Повышение температуры от 80 до 120°C приводит к увеличению растворимости полугидрата в 1,5 раза.

Ангидрит менее растворим, чем дигидрат и полугидрат. В фосфорнокислых растворах концентрацией 45—54%  $P_2O_5$  при 120°C его растворимость составляет 0,57—0,32%  $CaSO_4$ . Снижение температуры от 120 до 80°C приводит к уменьшению растворимости ангидрита в 2 раза.

В присутствии даже малых добавок серной кислоты растворимость всех трех форм сульфата кальция в фосфорной кислоте уменьшается. Если при 70°C растворимость дигидрата в фосфорной кислоте, содержащей 25%  $P_2O_5$ , составляет 1,2%  $CaSO_4$ ,

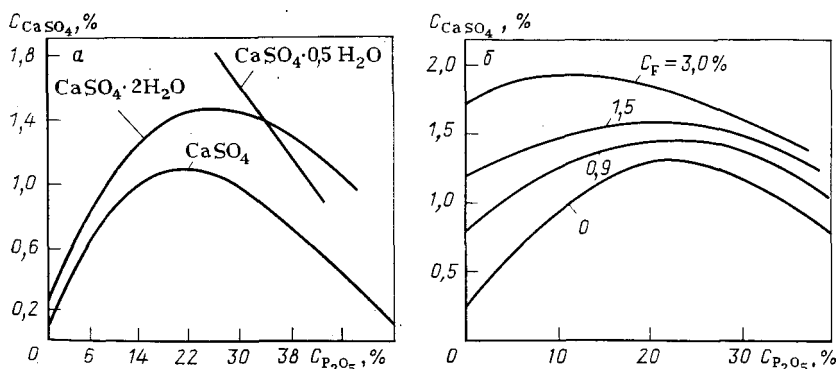


РИС. 2-11. Зависимость содержания сульфата кальция  $C_{CaSO_4}$  в растворах фосфорной кислоты от ее концентрации  $C_{P_2O_5}$ :

а — различных кристаллогидратов при 80°C; б — дигидрата при 70°C в присутствии  $H_2SiF_6$  ( $C_F$ )



то в присутствии 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,46%, а при содержании в растворе 6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,26%.

Небольшие добавки азотной кислоты (до 6%) к сернофосфорнокислым растворам существенно повышают растворимость дигидрата и полугидрата сульфата кальция [50]. Так, при добавке в фосфорную кислоту концентрацией 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 90 °C 6% азотной кислоты растворимость дигидрата увеличивается с 1,6 до 1,8%, а полугидрата — с 1,73 до 1,84%.

В присутствии ионов кальция растворимость сульфата кальция в фосфорной кислоте значительно уменьшается [51]. Примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствуют уменьшению растворимости полугидрата. Растворимость ангидрита и полугидрата в растворах фосфорной кислоты существенно снижается в присутствии примесей магния. Достаточно сказать, что при содержании в фосфорной кислоте 2%  $\text{MgO}$  растворимость кристаллогидратов снижается в несколько раз.

Добавки кремнефтористоводородной кислоты приводят к повышению растворимости дигидрата сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты концентрацией до 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$  [51, 52]. При дальнейшем повышении концентрации фосфорной кислоты растворимость сульфата кальция уменьшается (рис. 2-11, б).

Присутствие в фосфорной кислоте концентрацией 31,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$  нитрата аммония (31,0%) приводит к увеличению растворимости дигидрата сульфата кальция (в  $\approx 2,5$  раза) при 60 °C. При более высоких температурах растворимость увеличивается в меньшей степени (в 1,4—1,5 раза) [53].

Добавки моноаммонийфосфата приводят к увеличению растворимости дигидрата и полугидрата сульфата кальция. Так, в 20%-й (по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) фосфорной кислоте, содержащей  $\text{NH}_4^+$ , при 75 °C растворяется 1,84%  $\text{CaSO}_4$ , а при отсутствии ионов аммония — 1,3%.

Присутствие сульфатов аммония, калия или натрия приводит к резкому уменьшению растворимости (в 5—7 раз) дигидрата сульфата кальция в фосфорной кислоте [54].

**Образование и скорость роста кристаллов.** Рост кристаллов сульфата кальция осуществляется в условиях массовой кристаллизации, что и предопределяет особенности механизма этого процесса. В общем случае рост кристаллов происходит в широком диапазоне пересыщений. Поскольку линейная скорость роста граней кристаллов повышается с увеличением степени пересыщения, в условиях массовой кристаллизации отдельные кристаллы могут расти очень быстро, что сопровождается образованием менее упорядоченных кристаллических структур. Одновременный рост большого числа кристаллов сопровождается также образованием мелких частиц. Это связано с распределением кристаллизующегося вещества между большим числом центров кристаллизации.

Появление новых центров кристаллизации при любом начальном пересыщении раствора происходит постепенно. Существуют различные представления о механизме образования зародышей в условиях массовой кристаллизации.

Особенности зародышеобразования в гетерогенных системах обусловлены свойствами поверхности частиц твердой фазы, присутствующих в пересыщенном растворе (затравочные кристаллы или инородные примеси). Их присутствие ускоряет зародышеобразование, так как работа, необходимая для образования зародыша на поверхности, обычно меньше таковой в объеме раствора. Если частицами твердой фазы являются затравочные кристаллы, то работа, затрачиваемая на образование новых центров кристаллизации, определяется возникновением на гранях этих кристаллов двумерных зародышей. Присутствие в растворе затравки инициирует также появление новых центров кристаллизации в объеме — случай вторичного зародышеобразования.

Вторичное зародышеобразование происходит, как правило, в слабо пересыщенных растворах.

На скорость возникновения новых центров кристаллизации влияют такие факторы, как температура, гидродинамические условия, электрические и магнитные поля и т. п.

Основными стадиями роста кристаллов являются диффузия кристаллизующего вещества из объема раствора к поверхности кристалла, адсорбция на его поверхности и, наконец, встраивание их в кристаллическую решетку тем или иным способом [55]. Каждая стадия характеризуется своей энергией активации, величина которой зависит от конкретных условий кристаллизации.

Существует несколько гипотез относительно механизма роста кристаллов. Например, нуклеарный механизм связывают с образованием двумерных зародышей, а дислокационный — с влиянием поверхностных дефектов на центрах кристаллизации; эти два подхода совмещены в нуклеарно-дислокационный механизм. Это, естественно, не исчерпывает всех возможных моделей роста, но они являются наиболее распространенными.

Скорость роста кристаллов может быть выражена либо линейной скоростью роста отдельных граней, либо изменением массы кристалла во времени. Линейная скорость роста может быть представлена средней величиной  $\bar{L}$  или суммой линейных скоростей отдельных граней. Как линейная  $\bar{L}$ , так и массовая  $\dot{m}$  скорости роста кристаллов зависят от ряда факторов: степени пересыщения раствора, температуры, интенсивности перемешивания жидкой фазы, присутствия примесей и т. п. Однако определяющим фактором обычно считают абсолютное или относительное пересыщение [55, 56].

Зависимость линейной скорости роста от пересыщения для нуклеарно-дислокационного механизма может иметь вид:

$$\dot{L} = k_1 \delta + k_2 \exp[-k_3 / \ln(S)], \quad (2.18)$$

где  $\dot{L} = \Delta L / \Delta t$  — линейная скорость роста кристаллов;  $k_1, k_2, k_3$  — коэффициенты;  $\delta = (C - C_0) / C_0$  — относительное пересыщение ( $C$  — фактическая концентрация вещества в растворе,  $C_0$  — растворимость вещества при данных условиях);  $S = C / C_0$  — коэффициент пересыщения.

Изменение скорости роста массы кристалла в зависимости от пересыщения выражается уравнением вида

$$\dot{m} / (k_1 A) = [(C - C_0) - \dot{m} / (k_\alpha A)]^n, \quad (2.19)$$

где  $\dot{m} = \Delta m / \Delta t$  — скорость роста массы кристалла (скорость кристаллизации);  $k_1$  — константа скорости роста;  $A$  — эмпирический коэффициент;  $k_\alpha = D / \delta$  ( $D$  — коэффициент диффузии);  $n$  — принимает значение 1 или 2.

При больших  $k_\alpha$ , т. е. в условиях, когда рост кристаллов происходит в кинетической области

$$\dot{m} = k_1 A (C - C_0)^n. \quad (2.20)$$

Линейная и массовая скорости роста кристаллов могут быть также только функцией относительного пересыщения:

$$\dot{m} = k \delta^n. \quad (2.21)$$

Количественные данные о скорости кристаллизации сульфата кальция из фосфорнокислых растворов без одновременного протекания процесса растворения фосфатного сырья практически отсутствуют [57], а для условий совмещенного процесса имеют весьма противоречивый характер [28]. Недостаточный объем и противоречивость этих данных обусловлены сложностью процесса и связаны с отсутствием надежных методик его исследования.

Впервые надежные данные о скорости кристаллизации сульфата кальция из фосфорнокислых растворов в лабораторных условиях получены с использованием метода радиоактивных индикаторов (РАИ) [28].

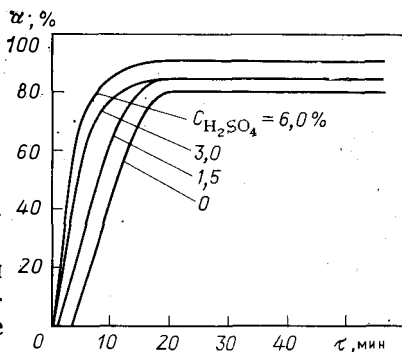
В результате многочисленных экспериментов была разработана методика исследования процесса кристаллизации сульфата кальция в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты с использованием в качестве РАИ изотопа  $^{45}\text{Ca}$  (в виде раствора хлорида кальция). Скорость кристаллизации определяли путем замера активности жидкой фазы пульпы в каждый текущий момент времени. Убыль удельной активности раствора рассчитывали следующим образом:

$$\alpha = 100 - (I_t K / I_n) \cdot 100, \quad (2.22)$$

где  $I_t, I_n$  — текущая и начальная активность раствора;  $K$  — коэффициент, учитывающий увеличение массы раствора в ходе эксперимента.

Кристаллизацию сульфата кальция изучали в термостатированных условиях герметичного реактора, в который непрерывно дозировали раствор монокальцийфосфата в фосфорной кислоте и серную кислоту. Метод характеризуется высокой экспрессностью и точностью (относительная погрешность метода не превышает 5%).

РИС. 2-12. Зависимость убыли активности фосфорнокислого раствора  $\alpha$  от времени  $\tau$  при температуре  $75^\circ\text{C}$ , содержании  $\text{P}_2\text{O}_5=30\%$  и различном содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ )



Результаты исследования скорости кристаллизации полугидрата сульфата кальция (рис. 2-12) показывают, что кристаллизация начинается после некоторого индукционного периода, в течение которого устанавливается необходимое пересыщение по сульфату кальция. Наблюдается также уменьшение индукционного периода в области более высоких пересыщений.

Максимальная продолжительность кристаллизации полугидрата сульфата кальция составляет 20—25 мин, при этом достигается интенсивность кристаллизации  $\approx 800 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ . Для сравнения интенсивность кристаллизации в промышленных условиях для полугидратного и дигидратного процессов составляет 100 и 80  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$  соответственно. Полученные данные о высокой скорости кристаллизации сульфата кальция открывают новые возможности для интенсификации производств экстракционной фосфорной кислоты. Для реализации возможностей интенсификации кристаллизации сульфата кальция в промышленных условиях, в первую очередь, необходима оптимизация концентрации серной кислоты на различных стадиях процесса растворения фосфата и кристаллизации сульфата кальция. Вторым весьма важным фактором интенсификации является снижение вероятности высоких локальных пересыщений в объеме реактора.

Экспериментальное определение массовой скорости кристаллизации дигидрата сульфата кальция в реальных условиях растворения апатита в фосфорнокислых растворах было предпринято с использованием метода радиоактивного изотопа  $^{35}\text{S}$  [28]. Радиометрические измерения концентрации этого изотопа проводили относительным методом на основе сравнения активности жидкой и твердой фаз (рис. 2-13, а). Как видно из рисунка, в основном кристаллизация сульфата кальция в условиях традиционного дигидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты заканчивается за 2,0—2,5 ч. Причем скорость кристаллизации в основной реакционной зоне выше, чем в зоне дозревания пульпы, что объясняется несколько большей степенью пересыщения.

Скорость кристаллизации полугидрата сульфата кальция была определена в промышленных условиях интенсивного полу-

гидратного процесса с использованием четырехсекционного цилиндрического экстрактора объемом 150 м<sup>3</sup> [58].

На рис. 2-13, б представлены экспериментальные данные изменения относительной концентрации изотопа <sup>35</sup>S в твердой фазе пульпы от времени. Кристаллизация полугидрата сульфата кальция в условиях интенсивного полугидратного процесса получения фосфорной кислоты завершается более чем в 2 раза быстрее (за 30—60 мин), чем кристаллизация дигидрата сульфата кальция.

Основным условием кристаллизации сульфата кальция в фосфорнокислых растворах является растворение фосфатного сырья в присутствии большого числа затравочных кристаллов. При этом зародышеобразование и рост кристаллов происходят параллельно. Получение крупных кристаллов в таких условиях возможно при сравнительно малых пересыщениях: абсолютное пересыщение не должно превышать 20—40% [58—60]. Скорость кристаллизации сульфата кальция также находится в зависимости от пересыщения.

При малых пересыщениях растворы могут находиться в метастабильном состоянии, кристаллизация начинается лишь после некоторого индукционного периода. Индукционный период сокращается с ростом пересыщения и при некоторой его величине метастабильный раствор превращается в неустойчивый (лабильный), в котором идет самопроизвольная кристаллизация [61].

Граница между метастабильным и лабильным состояниями раствора изменяется с температурой (рис. 2-14, а) и зависит от состава раствора (рис. 2-14, б). Но в отличие от кривой растворимости сульфата кальция размещение ее на диаграмме растворимости не всегда является определенным. Указанная граница, определяющая начало самопроизвольной кристаллизации, весьма чувствительна к наличию примесей в растворе. В пересыщенном растворе вначале всегда образуются зародыши менее ста-

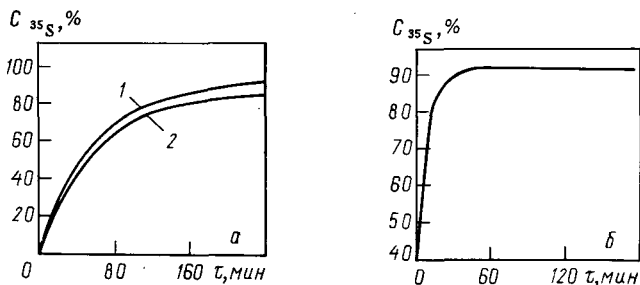


РИС. 2-13. Зависимость относительной концентрации индикатора  $C_{35S}$  в твердой фазе пульпы ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) от времени  $\tau$ :

а —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 1 — реакционная зона; 2 — зона дозревания; б —  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , IV секция экстрактора

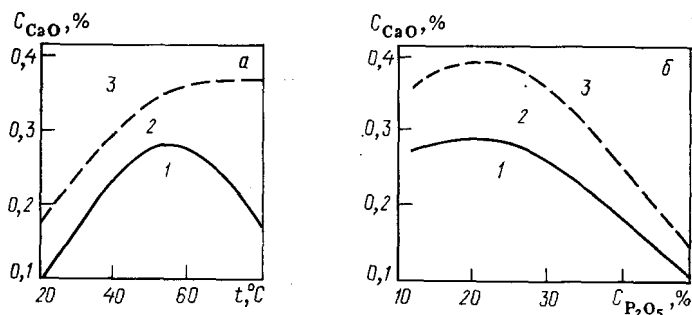


РИС. 2-14. Зависимость концентрации сульфата кальция  $C_{CaO}$  в насыщенном (сплошная линия) и метастабильном пересыщенном (пунктир) растворах в системе  $CaSO_4-H_3PO_4-H_2O$  от различных параметров:

$a$  — от температуры  $t$  при концентрации раствора 45,6%  $P_2O_5$  (равновесная твердая фаза  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ );  $b$  — от концентрации фосфорной кислоты  $C_{P_2O_5}$  при температуре 25 °С; области растворов: 1 — ненасыщенных; 2 — метастабильных; 3 — лабильных

бильной фазы, затем происходит перекристаллизация с образованием стабильной фазы.

Началу самопроизвольной кристаллизации сульфата кальция соответствуют пересыщения 0,15—0,20% [62]. Увеличение содержания серной кислоты в фосфорнокислых растворах приводит к ускорению образования осадка, а избыток ионов кальция — к замедлению. На размеры получаемых кристаллов существенное влияние оказывает молярное отношение  $CaO/SO_3$ . При  $CaO/SO_3 > 1$  образуются, как правило, мелкие кристаллы сульфата кальция; при  $CaO/SO_3 \approx 1$  — крупнокристаллические, хорошо фильтруемые осадки. Регулируя содержание серной кислоты в фосфорнокислых растворах по зонам экстрактора, т. е. изменяя  $CaO/SO_3$ , можно регулировать процесс роста кристаллов сульфата кальция.

Скорость кристаллизации сульфата кальция зависит не только от степени пересыщения и содержания серной кислоты в фосфорнокислых растворах, но и от температуры, интенсивности перемешивания, вероятности кристаллизации метастабильных фаз и фазовых превращений кристаллогидратов друг в друга.

Повышение температуры пересыщенных растворов должно, с одной стороны, приводить к увеличению скорости роста кристаллов сульфата кальция вследствие увеличения скорости процессов переноса на границе раздела фаз, снижения вязкости жидкой фазы и ряда других причин; с другой — оно может приводить к замедлению скорости роста кристаллов из-за уменьшения степени пересыщения вследствие повышения растворимости сульфата кальция. В результате влияние температуры раствора на скорость роста кристаллов имеет сложный характер. Однако повышение температуры во всех случаях приводит к образова-

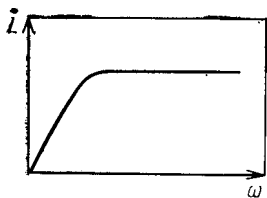


РИС. 2-15. Зависимость скорости роста кристалла  $\dot{L}$  от частоты его вращения в растворе  $\omega$

нию более однородных и крупных кристаллов, так как кристаллизация сульфата кальция при этом идет при меньших пересыщениях. Это обстоятельство широко используют на практике в качестве фактора интенсификации процессов кристаллизации дигидрата сульфата кальция, особенно в разбавленных фосфорнокислых растворах (20—22%  $P_2O_5$ ) при получении экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау. Отмечается [63], что при повышенных температурах (90—95 °C) часто формируются крупные однородные кристаллические сростки или друзы.

Одним из важных факторов, определяющих скорость роста кристаллов, является интенсивность перемешивания фосфорнокислых пульп. При постоянных физико-химических параметрах пересыщенных растворов линейная скорость роста кристаллов  $\dot{L}$  может значительно изменяться в зависимости от частоты вращения мешалки  $n$  или частоты вращения кристалла  $\omega$  (рис. 2-15).

Влияние интенсивности перемешивания на линейную скорость роста можно объяснить ускорением диффузии вещества из объема раствора к поверхности и уменьшением толщины пограничного слоя на поверхности кристалла. Для учета интенсивности перемешивания предлагались различные зависимости, в частности [64]

$$Sh = \text{const } Re^k Sc, \quad (2.23)$$

где  $Sh = k_n L / D$  — число Шервуда;  $Re = v L \rho_s / \mu$  — число Рейнольдса;  $Sc = \mu / \rho_l D$  — число Шмидта;  $k$  — эмпирический коэффициент ( $k_n$  — константа скорости роста;  $L$  — длина кристалла;  $D$  — коэффициент диффузии;  $v$  — скорость движения потока;  $\rho_s$  — плотность кристалла;  $\rho_l$  — плотность жидкой фазы,  $\mu$  — вязкость).

В условиях массовой кристаллизации определение влияния интенсивности перемешивания на скорость роста осложнено сочетанием перемещения кристаллов в объеме раствора с их вращательным движением вокруг собственных осей.

Существенное влияние на размер и форму кристаллов сульфата кальция оказывают примеси, переходящие в раствор из фосфатного сырья. Близкая к изометричной форма кристаллов приобретает под влиянием ионов железа, алюминия, фторидов алюминия. Наличие кремниевой кислоты, наоборот, приводит к кристаллизации сульфата кальция в виде тонких игл. Негативное влияние на кристаллизацию дигидрата сульфата кальция



оказывают также соединения магния. При соотношении  $\text{MgO} \cdot 100/\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфатном сырье, равном 9%, структура осадка сульфата кальция резко ухудшается, а при  $\text{MgO} \cdot 100/\text{P}_2\text{O}_5 = 19-20\%$  удельный съем осадка при фильтрации фосфорнокислых пульп снижается на 30—40%.

Новый взгляд на механизм кристаллизации полугидрата сульфата кальция изложен в работе [65]. Кристаллизацию изучали в условиях быстрого смешивания эквимольных растворов  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Кристаллизация начинается с образования множества зародышей ультрамикрорекристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , имеющих форму гексагональных призм. Первые из них были обнаружены уже через 1 с после начала смешивания растворов реагентов. При  $\tau=6$  с ультрамикрорекристаллы имели средние размеры  $L_1$  и  $L_2$  при  $C_0=184,6$  моль/м<sup>3</sup> —  $1,33 \cdot 10^{-7}$  и  $1,12 \cdot 10^{-7}$  м, при  $C_0=272,7$  моль/м<sup>3</sup> —  $9,00 \cdot 10^{-7}$  и  $7,56 \cdot 10^{-7}$  м соответственно. В течение 2 мин все ультрамикрорекристаллы объединяются в агрегаты, которые принимают форму гексагональных призм, и при  $\tau \geq 5$  мин внешне неотличимы от монокристаллов. В свою очередь эти псевдомонокристаллы (микрорекристаллы) также объединяются в агрегаты, которые покрываются «коркой» и становятся макрорекристаллами.

Отмеченные особенности кристаллизации описаны следующими уравнениями [65]:

$$-\partial\varphi/\partial\tau = \partial(G\varphi)/\partial L - 0,5\rho[\partial^2(G\varphi)/\partial L^2], \quad (2.24)$$

$$J = \lim [G\varphi - 0,5\rho\partial(G\varphi)/\partial L] = k_m V(C - C_n)^m/C_n^m, \quad (2.25)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \varphi = \lim_{L \rightarrow \infty} \varphi = 0$$

$$C = C_0 - \rho/V \int_0^\infty k_v L^3 \varphi dL, \quad (2.26)$$

где  $G$  — средняя нормальная скорость роста ультрамикрорекристаллов, м/с;  $\tau$  — время, с;  $\varphi(L)$  — функция распределения кристаллов по размерам, м<sup>-1</sup>;  $J$  — скорость нуклеации, с<sup>-1</sup>;  $k_m$  — кинетический коэффициент скорости нуклеации, м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;  $k_v$  — объемный фактор формы;  $L$  — размер кристалла, м;  $\rho$  — средняя толщина слоев, нарастающих на ультрамикрорекристалл, м;  $V$  — объем суспензии в кристаллизаторе, м<sup>3</sup>;  $m$  — порядок скорости нуклеации;  $\rho$  — плотность  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , моль/м<sup>3</sup>;  $C_0$ ,  $C$  — исходная и текущая концентрации  $\text{CaSO}_4$  в растворе, моль/м<sup>3</sup>;  $C_n$  — растворимость ультрамикрорекристаллов, моль/м<sup>3</sup>.

В уравнении (2.24) первое слагаемое правой части характеризует направленное изменение размера ультрамикрорекристаллов, а второе — флуктуации скорости роста.

Механизм постадийного роста кристаллов наводит авторов [65] на новые технологические идеи:

эффективность затравки  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в процессе получения фосфорной кислоты можно повысить, создавая условия, при которых возрастание массы затравочных кристаллов превалирует над возрастанием массы ультрамикрорекристаллов;

для снижения потерь  $\text{P}_2\text{O}_5$  при отмывке кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , обусловленных захватом при формировании макрорекристаллов, необходимо уменьшить окклюзию маточного раствора при объединении ультрамикрорекристаллов в макрорекристаллы;

эффективность дорастивания макрорекристаллов можно повысить при условии, если фосфатное сырье и серную кислоту вводить в суспензию этих кристаллов из такого расчета, чтобы локальная концентрация  $\text{CaSO}_4$  в растворе не превышала растворимости ультрамикрорекристаллов;



для получения крупных агрегатов начальную стадию процесса следует вести в области высоких пересыщений.

### 2.1.5. НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Результаты исследования закономерностей растворения фосфатов и кристаллизации сульфата кальция были использованы при разработке технологических приемов совершенствования этих процессов в условиях получения экстракционной фосфорной кислоты [28, 66]. Основные направления и принципы совершенствования процессов растворения фосфатов и кристаллизации сульфата кальция рассмотрены ниже. Они детально обоснованы также в ряде других работ [29, 67], подтверждены результатами опытных исследований и практикой их широкого промышленного использования.

**Подготовка фосфатного сырья к реакции.** Этот способ заключается в предварительном смешении фосфатного сырья с фосфорнокислыми растворами, в качестве которых могут быть использованы рециркулирующая пульпа и (или) раствор разбавления (оборотная фосфорная кислота), что приводит к хорошему распределению частиц фосфата в зоне реакции и, как следствие, к снижению локальных пересыщений фосфорнокислого раствора по сульфату кальция.

Способ предварительного смешения природного фосфата с фосфорнокислыми растворами, известный на практике как способ «мокрого» питания экстрактора фосфатным сырьем, может быть осуществлен с применением как объемного, так и скоростного смесителя. В качестве объемного смесителя может быть использован бак с мешалками или часть реакционного объема экстрактора. При этом на 1 т апатита расходуют 2—3 м<sup>3</sup>/ч рециркулируемой пульпы; продолжительность смешения в объемном смесителе не превышает 3 мин; соотношение жидкой и твердой фаз в пульпе на выходе из смесителя составляет 1:(1,3—2,0).

В качестве скоростных смесителей используют центробежный или плечный смеситель. Продолжительность смешения в них составляет 10—20 с.

Совместители указанных типов устойчиво работают как при использовании рециркулирующей пульпы, так и при смешении фосфата с раствором разбавления.

Способ предварительного смешения фосфата с фосфорнокислыми растворами можно сочетать с рядом технологических и механических операций. Например, он известен как способ «мокрого» питания экстрактора фосфатным сырьем, так как позволил заменить механический способ транспортирования сырья на гидравлический (подача в экстрактор фосфатной пульпы). Другим примером может служить совмещение операций предварительного смешения фосфата с одновременной декарбонизацией карбонатсодержащего сырья рециркулирующей пульпой как в режиме подавления пены при соотношениях  $T:Ж=1:(0,5-1,0)$ , так и в режиме с выводом пенного продукта в виде части продукционной фосфорной кислоты [35].

Опытные и промышленные исследования, выполненные с использованием флотационного концентрата Каратау, показали, что обработка природного фосфата рециркулирующей пульпой при соотношениях  $T:Ж$  в смесителе 1:0,25—0,8 и температуре 60—78 °С обеспечивает степень декарбонизации

фосфатного сырья 50—60% без образования пены. Более глубокая декарбонизация (70—80%) достигается при добавлении в смеситель серной кислоты (из расчета 50—140 л/т). Декарбонизацию фосфатного сырья Каратау проводили в смесителе, продолжительность пребывания пульпы в котором составляла 4—5 мин. При этом практически исключается вероятность пенообразования в экстракторе, что позволяет интенсифицировать процессы растворения фосфата и кристаллизации сульфата кальция.

Процесс предварительного смешения фосфата с рециркулирующей пульпой в смесителе-форреакторе при соотношении  $T:Ж=1:(1,5-2,5)$  и продолжительности 4—5 мин также обеспечивает необходимую степень декарбонизации фосфатного сырья (60—70%) [35]. Организация пенной флотации в этом смесителе позволяет отделить пенный продукт, содержащий в твердой фазе наиболее тонкие глинистые частицы, от потока фосфатной пульпы, направляемого в экстрактор, и существенно улучшить фильтрующие свойства осадка сульфата кальция. Производительность на стадии фильтрации в этом случае увеличивается на 30%. Пенный продукт также используют в качестве продукционной фосфорной кислоты. Реализация этого способа в промышленных условиях позволит существенно сократить потери сырья и улучшить технико-экономические показатели переработки низкосортных высококарбонатных фосфоритов на фосфорсодержащие удобрения.

Промышленное внедрение системы предварительного смешения апатитового концентрата с рециркулирующей пульпой позволило увеличить извлечение  $P_2O_5$  в раствор на 0,5% и снизить потребление электроэнергии на перемешивание пульпы в зоне ввода фосфата на 20%.

**Предварительное смешение серной кислоты с фосфорнокислыми растворами.** Важным, но недостаточно изученным фактором, определяющим скорость растворения фосфатов и качество получаемых кристаллов сульфата кальция, является способ подготовки серной кислоты к реакции. Ранее считалось логичным использование серной кислоты пониженной концентрации (55—56%-й), так как это уменьшает вероятность локальных пересыщений фосфорнокислого раствора по сульфату кальция. Однако стадия предварительного разбавления серной кислоты водой имеет ряд существенных недостатков: ухудшается водный баланс стадии фильтрации; локальные пересыщения раствора по сульфату кальция устраняются не полностью.

Непосредственное использование концентрированной серной кислоты (93%-й) для получения экстракционной фосфорной кислоты требует ее определенной подготовки к реакции.

В какой-то мере снижению вероятности блокирования зерен фосфата сульфатными пленками способствует упорядоченный ввод исходных реагентов в экстрактор. Например, серную кислоту и фосфат можно вводить в разные секции экстрактора или серную кислоту распределять одновременно в несколько секций экстрактора и т. п. Эти приемы способствуют снижению локальных пересыщений раствора по сульфату кальция, уменьшают вероятность экранирования поверхности частиц фосфата сульфатными пленками. Однако наиболее эффективными являются способы, предусматривающие предварительное смешение серной

кислоты с рециркулирующей пульпой, раствором разбавления или смесью фосфорнокислых растворов [66].

Предварительное смешение серной кислоты с фосфорнокислыми растворами обеспечивает ее разбавление до концентрации 1,5—15%, способствует выделению фтористых соединений в газовую фазу, позволяет получать активную затравку, столь необходимую для процесса кристаллизации сульфата кальция. Как правило, серную кислоту вводят непосредственно в поток пульпы до вакуум-испарителя или после него. Изучению метода предварительного смешения серной кислоты с раствором разбавления и рециркулирующей пульпой в опытных и промышленных условиях посвящено специальное исследование [68].

Исходную серную кислоту концентраций 75 и 93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перед подачей в экстрактор смешивали в объемном смесителе в течение 0,5—3,5 мин с рециркулирующей пульпой и раствором разбавления. Процесс проводили при температуре пульпы в экстракторе 70—75 °С, концентрации жидкой фазы пульпы 29,0—30,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 28—35 г/л  $\text{SO}_3$  и при содержании в пульпе 32—38% твердой фазы. Кратность рециркуляции пульпы составляла 8—15. Смешение реагентов сопровождалось незначительным повышением температуры реакционной массы (на 1—2 °С). Концентрация серной кислоты в жидкой фазе пульпы после смешения составляла не более 5,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Предварительное смешение серной кислоты указанным способом и «мокрая» подача апатита в экстрактор позволяют без снижения качественных показателей повысить удельный съем фосфогипса при фильтрации с 750—800 до 850—950 кг/(м<sup>2</sup>·ч). При этом удельный съем  $\text{P}_2\text{O}_5$  в экстракторе был в пределах 18,5—20,5 кг/(м<sup>3</sup>·ч).

Результаты опытных исследований с использованием фосфатного сырья Каратау и Чилисая подтвердили эффективность предварительного смешения серной кислоты с раствором разбавления и рециркулирующей пульпой. Показано, что предварительная подготовка серной кислоты увеличивает интенсивность процессов растворения фосфатов и кристаллизации сульфата кальция: удельный съем  $\text{P}_2\text{O}_5$  в экстракторе составил 14,4 кг/(м<sup>3</sup>·ч), удельный съем фосфогипса при фильтрации 655 кг/(м<sup>2</sup>·ч) вместо 11,8 кг/(м<sup>3</sup>·ч) и 550 кг/(м<sup>2</sup>·ч) соответственно при подаче концентрированной серной кислоты в экстрактор.

Эффективность предварительного смешения серной кислоты была подтверждена также при исследовании процессов растворения апатита и кристаллизации полугидрата сульфата кальция при температуре кипения фосфорнокислого раствора [68, 69]. Увеличение удельного съема  $\text{P}_2\text{O}_5$  в экстракторе до 120—130 кг/(м<sup>3</sup>·ч) было достигнуто без снижения коэффициента выхода  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кислоту. В этом процессе сульфат кальция имеет лучшие фильтрующие свойства в сравнении с полугидратом, полученным при подаче концентрированной серной кислоты в экстрактор.

Кроме объемных смесителей для разбавления серной кислоты фосфорнокислыми растворами используют скоростные смесители. При этом достигается та же эффективность.

**Организация двухзонного процесса растворения фосфата и кристаллизации сульфата кальция.** Особенностью традиционных способов получения экстракционной фосфорной кислоты (полугидратного и дигидратного) является соблюдение постоянного содержания сульфат-иона в различных зонах экстрактора: содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жидкой фазе пульпы для полугидратного процесса должно быть в пределах 1,0—1,5%, для дигидратного — 2,0—3,0%. При этом общий выход  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукционную фосфорную кислоту для полугидратного процесса составляет  $K_{\text{вых}} = 95\%$ , для дигидратного — 96%.

На базе результатов исследований скорости растворения фосфатов и кристаллизации сульфата кальция, изложенных выше, в НИУИФ НПО «Минудобрения» разработан двухзонный (по сульфатному режиму) процесс получения экстракционной фосфорной кислоты [28, 66]. Сущность этого процесса заключается в том, что разложение апатита и кристаллизацию сульфата кальция проводят в две стадии, на первой из которых поддерживают пониженное содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жидкой фазе пульпы, а на второй — повышенное. Так, для двухзонного полугидратного процесса первая стадия протекает при содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жидкой фазе пульпы 0,2—1,0%, а вторая — при 2—4%; для двухзонного дигидратного процесса первая стадия — при 0,75—1,2%, вторая — при 1,8—3,8%.

Пониженное содержание серной кислоты в фосфорнокислом растворе на первой — основной стадии растворения фосфата и кристаллизации сульфата кальция способствует максимальному извлечению  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфата в раствор и формированию однородных по размеру кристаллов сульфата кальция. Повышение концентрации серной кислоты в фосфорнокислом растворе на второй стадии процесса способствует дополнительному извлечению  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор.  $K_{\text{извл. } \text{P}_2\text{O}_5}$  в двухзонном полугидратном процессе повышается на 0,7—1,6% (абс.) и достигал 98,0—98,6%, что находится на уровне лучших показателей дигидратного процесса,  $K_{\text{извл. } \text{P}_2\text{O}_5}$  в двухзонном дигидратном процессе увеличивается до 98,69%.

Повышение содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жидкой фазе пульпы на второй стадии двухзонного процесса приводит к резкому сокращению содержания растворенного сульфата кальция в кислоте. Процесс высаливания сульфата кальция протекает с достаточно высокой скоростью и заканчивается практически за 5—10 мин, а через 15—30 мин содержание  $\text{CaO}$  в фосфорнокислом растворе снижается с 0,7—1,2 до 0,15—0,30% и приближается к равновесному.

Опытные и промышленные испытания, проведенные НПО «Минудобрения» совместно с Воскресенским ПО «Минудобрения», подтвердили эффективность двухзонных процессов получения экстракционной фосфорной кислоты, что послужило осно-

ванием для широкого промышленного внедрения разработанного способа в промышленность.

**Организация процесса сернофосфорнокислотного растворения фосфата с использованием добавок азотной кислоты.** Дефицит серосодержащего сырья и необходимость повышения степени использования фосфатного сырья обуславливают поиск новых нетрадиционных путей совершенствования процессов получения экстракционной фосфорной кислоты.

Одним из таких путей является использование небольших добавок азотной кислоты при сернофосфорнокислотном растворении фосфатного сырья. Естественно ожидать, что это повысит скорость растворения фосфата вследствие уменьшения вероятности экранирования зерен фосфата сульфатными пленками. Кроме того, добавка  $\text{HNO}_3$  положительно влияет на изменение растворимости сульфата кальция в фосфорнокислых растворах и расположение кривых метастабильного равновесия полугидрата и дигидрата сульфата кальция.

Исследования растворимости полугидрата и дигидрата сульфата кальция [50] в фосфорнокислых растворах, содержащих 30—45%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 1—6%  $\text{HNO}_3$ , показали, что их растворимость повышается с увеличением содержания  $\text{HNO}_3$  в растворе. При этом кривая метастабильного равновесия полугидрат — дигидрат сульфата кальция смещается в область более низких температур. Эти данные свидетельствуют об улучшении условий кристаллизации сульфата кальция и о возможности осуществления полугидратного процесса получения фосфорной кислоты при температуре пульпы 70—80 °С и концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукционной кислоте 35—45% [28].

Опытные исследования, выполненные НИУИФ НПО «Минудобрения» на установке производительностью  $\approx 1$  т/ч (по апатиту), показали, что добавка  $\text{HNO}_3$  к фосфорнокислому раствору в количестве, обеспечивающем содержание в жидкой фазе пульпы 2,4—4,5%  $\text{HNO}_3$ , для условий дигидратного процесса из апатита значительно увеличивает степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор (до 99,0—99,8%) и повышает коэффициент отмывки фосфогипса до 98,9—99,5%.

Повышение концентрации  $\text{HNO}_3$  в жидкой фазе пульпы до 5,0—6,8% приводит к одновременной кристаллизации полугидрата и дигидрата сульфата кальция. Процесс характеризуется высокой эффективностью:  $K_{\text{извл}} = 98,6—99,8\%$ , а  $K_{\text{отм}} = 99,0\%$ .

Кристаллизация полугидрата сульфата кальция происходила при концентрациях в фосфорнокислом растворе 33—35%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 4,25—6,60%  $\text{HNO}_3$  и температуре пульпы 80—85 °С. Особенностью такого полугидратного процесса получения фосфорной кислоты является высокая степень растворения апатита ( $K_{\text{извл}} = 98,0—98,9\%$ ) в сочетании с хорошей кристаллизацией полугидрата сульфата кальция ( $K_{\text{отм}} = 99,1—99,5\%$ ) при удельном съеме сухого осадка, достигающем 1000 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Повышение концентрации фосфорной кислоты до 35—37%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и некоторое снижение содержания в ней  $\text{HNO}_3$  (до 2,0—3,0%) практически не приводит к ухудшению технологических показателей интенсивного полугидратного процесса.

Эффективность использования небольших добавок  $\text{HNO}_3$  к фосфорнокислому раствору в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты подтверждена результатами опытных и промышленных исследований дигидратного процесса из фосфоритного сырья Каратау.

Показано, что добавка к фосфорнокислому раствору, содержащему 20—22%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1—2%  $\text{SO}_3$  при температуре 75—80 °С, азотной кислоты из расчета содержания ее в жидкой фазе пульпы только 0,2—0,3% позволяет повысить использование фосфатного сырья ( $K_{\text{вых}}$ ) на 1,5—2,0% (абс.).

**Организация интенсивного перемешивания.** Как уже отмечалось, процесс растворения природного фосфата лимитируется диффузионным переносом массы растворителя к поверхности реакции и диффузионным отводом массы растворенного вещества в раствор.

Интенсификация диффузионных процессов во многом определяется гидродинамическими условиями обтекания частиц фосфата фосфорнокислым раствором, т. е. режимом перемешивания пульпы.

Особенности организации двухзонного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты требуют разделения реакционного объема экстрактора на две зоны, различающиеся режимом перемешивания: интенсивное перемешивание и высокая внутренняя циркуляция пульпы в основной зоне растворения фосфата и кристаллизации сульфата кальция и умеренное перемешивание в режиме, близком к идеальному вытеснению, — в зоне дозревания пульпы. Для решения вопросов организации необходимых режимов перемешивания фосфорнокислых пульп в производстве экстракционной фосфорной кислоты рассмотрим основные типы экстракторов, эксплуатируемых в промышленности.

Развитие отечественного реакционного оборудования для производства экстракционной фосфорной кислоты происходило по пути создания многомешальных экстракторов.

В 1974 г. НИИхиммашем разработана конструкция двухреакторного экстрактора емкостью 1100 м<sup>3</sup> (рис. 2-16) для системы производства фосфорной кислоты из апатитового концентрата мощностью 360 т/сут (по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

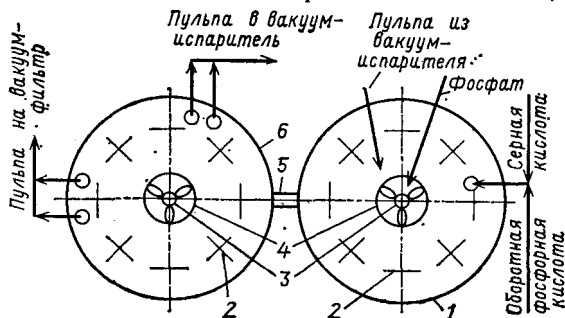


РИС. 2-16. Двухреакторный экстрактор НИИхиммаш объемом 850—1100 м<sup>3</sup>:

1 — корпус первого реактора; 2 — периферийные двухъярусные мешалки;  
3 — центральные мешалки; 4 — диффузоры; 5 — переток; 6 — корпус второго реактора



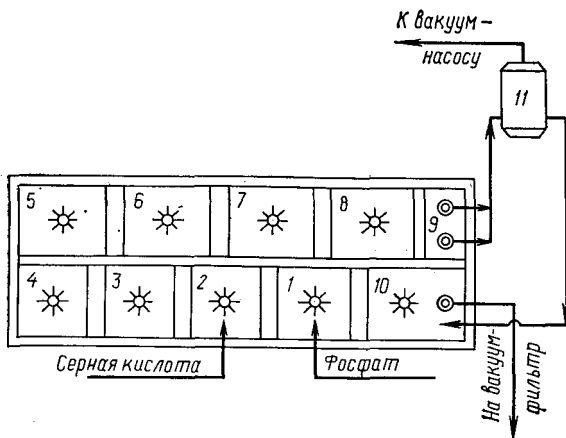


РИС. 2-17. Прямоугольный секционированный экстрактор фирмы «Speichim» объемом 740 м<sup>3</sup>:

1—10 — секции экстрактора с перемешивающими устройствами; 11 — вакуум-испаритель

Экстрактор состоит из двух цилиндрических многомешальных реакторов равного объема. В каждом реакторе установлены: одна центральная пропеллерная мешалка (в диффузоре) и восемь двухъярусных турбинных перемешивающих устройств (по периферии). Серную и оборотную фосфорную кислоту подают в первый реактор под одну из периферийных мешалок, фосфатное сырье также поступает в первый реактор, в зону действия центральной мешалки. Фосфорнокислая пульпа по перетоку поступает во второй реактор, откуда погружными насосами ее подают на охлаждение в вакуум-испаритель. Основную часть охлажденной пульпы возвращают в первый реактор в виде рециркулирующей пульпы, а другую, меньшую, подают на карусельный вакуум-фильтр.

Начиная с 1978 г. широко внедряется модифицированная конструкция описанного экстрактора: футерованный двухреакторный экстрактор, укомплектован трехлопастными пропеллерными мешалками с приводом через клиноременную передачу.

В настоящее время на многих предприятиях СССР эксплуатируются одnoreакторные секционированные экстракторы прямоугольной формы с восемью квадратными секциями (рис. 2-17). Железобетонные футерованные секции экстрактора снабжены двухъярусными турбинными мешалками и соединены последовательно нижними и верхними перетоками.

Исходные реагенты (фосфатное сырье, серная кислота и оборотная фосфорная кислоты) подают в головные секции экстрактора 1 и 2. Фосфорнокислая пульпа через систему перетоков проходит все секции экстрактора и поступает во вспомогательные секции 9 и 10. В секции 9 установлены погружные насосы, подающие пульпу на охлаждение в вакуум-испаритель, откуда она через секцию 10 возвращается в первую секцию экстрактора в виде рециркулирующей пульпы. В секции 10 установлены мешалка небольшой мощности и погружной насос, подающий охлажденную пульпу на карусельный вакуум-фильтр. Рабочий объем этого экстрактора составляет 740 м<sup>3</sup>, а общая мощность приводов перемешивающих устройств и погружных насосов достигает 1000 кВт.

Описанные конструкции экстракторов имеют наибольшее распространение, хотя известны и другие конструкции [67, 70].



Анализ конструкций существующих экстракторов и режимов перемешивания фосфорнокислых пульп показал, что они имеют ряд существенных недостатков:

ни в двухреакторном, ни в прямоугольном секционированном экстракторах не выделены зоны интенсивного перемешивания пульпы с целью оптимизации условий растворения природного фосфата и кристаллизации сульфата кальция; не выделены также зоны дозревания пульпы, для которых требуется менее интенсивное перемешивание;

экстракторы не снабжены системами подготовки исходных реагентов к реакции;

отсутствие направленной внутренней циркуляции пульпы в многомешальном двухреакторном экстракторе не исключает вероятности проскока нерастворенных частиц фосфата с пульпой, подаваемой на вакуум-фильтр.

Для устранения перечисленных недостатков необходимо усовершенствование конструкций многомешальных экстракторов с целью проведения в них интенсивных технологических процессов получения экстракционной фосфорной кислоты как из апатитового концентрата, так и из фосфоритов Каратау.

Разделение экстрактора на зоны интенсивного перемешивания пульпы и зону дозревания с режимом перемешивания, близким к идеальному вытеснению, требует принципиально иной организации гидродинамических потоков в этих сложных аппаратах.

Характерным примером реактора с интенсивным перемешиванием может служить реактор разложения в процессе «Rhône — Poulenc», представляющий собой цилиндрическую емкость объемом 900—1250 м<sup>3</sup> (в зависимости от мощности установки), перемешивание пульпы в которой осуществляется одной мешалкой пропеллерного типа (рис. 2-18). Вращение мешалки обеспечивается специальным приводом с электродвигателем мощностью 400—900 кВт, удельный расход мощности на перемешивание относительно мал и составляет 0,45—0,67 кВт/м<sup>3</sup> пульпы.

Интенсивное перемешивание пульпы в реакторе разложения обеспечивает высокую кратность циркуляции пульпы — в диапазоне 30—40. Из реактора разложения пульпа перетекает в дозреватель, рабочий объем которого составляет 20% объема основного реактора.

Экстрактор фирмы «Jacobs — Dorr» состоит из двух цилиндров: наружного и внутреннего, причем объем наружного цилиндра в 8—16 раз больше объема внутреннего (рис. 2-19). Экстрактор оборудован одной центральной и восемью периферийными мешалками. Охлаждение пульпы происходит в вакуум-испарителе, из которого пульпа поступает в кольцевую зону экстрактора. Пройдя кольцевую зону, пульпа через верхний переток поступает в центральную цилиндрическую зону экстрактора, откуда ее двумя насосами подают в вакуум-испаритель, что обеспечивает высокую кратность циркуляции пульпы, равную 15—18. Из центральной зоны — дозревателя пульпу направляют на фильтр (для отбора продукционной фосфорной кислоты и вывода осадка сульфата кальция).

Фосфатное сырье в виде водной суспензии (65—69%-й) подают под первые три мешалки (по ходу движения охлажденной пульпы) кольцевой зоны экстрактора. Серную кислоту концентрацией 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вводят в две точки вблизи мешалок, расположенных после зоны подачи фосфата по ходу дви-

жения пульпы. Экстрактор фирмы «Jacobs — Dorr» отличается высокой интенсивностью перемешивания, что позволяет сократить время пребывания пульпы в экстракторе с 3,5—4,0 до 2,1—2,5 ч, повысить производительность установки примерно в 1,5 раза и на 35% снизить затраты энергии на получение 1 т  $P_2O_5$  в продукционной фосфорной кислоте.

Учитывая особенности конструкции отечественных цилиндрических многомешальных экстракторов и необходимость интенсификации перемешивания фосфорнокислых пульп, НИИУФ и НИИхиммаш разработали несколько вариантов их модернизации, один из которых изображен на рис. 2-20. Двухреакторный экстрактор с уменьшенным (на 4 шт.) числом перемешивающих устройств рассчитан для системы экстракционной фосфорной кислоты большой единичной мощности — 1000 т  $P_2O_5$  в сутки при переработке апатитового концентрата.

В каждом реакторе установлено по одной цилиндрической и одной радиальной перегородке. Цилиндрическая перегородка первого реактора снабжена верхним и нижним перетоками, оборудованными по обе стороны радиальной перегородки; цилиндрическая перегородка второго реактора имеет один переток, установленный вблизи радиальной перегородки. Секция первого реактора, образованная цилиндрической перегородкой, снабжена винтовой мешалкой-нагнетателем, предназначенной для обеспечения интенсивной внутренней циркуляции пульпы в объеме первого реактора. В периферийной зоне первого реактора установлено 6 перемешивающих устройств (вместо 8 в прежней конструкции экстрактора). Во втором реакторе, включая центральную секцию, расположены турбинные мешалки, основное назначение которых — предотвратить осаждение твердой фазы. В центральной секции второго реактора установлены погружные насосы, обеспечивающие подачу пульпы на вакуум-фильтр.

Пульпу природного фосфата вводят в центральную секцию первого реактора. Серную кислоту в смеси с оборотной фосфорной кислотой распределяют между первым и вторым реакторами в соотношении, обеспечивающем двухзонный сульфатный режим процесса. Отвод тепла реакции в первом и

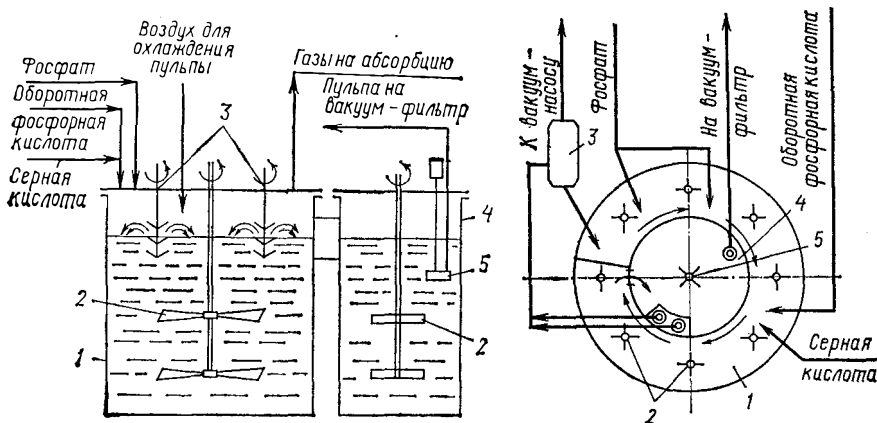


РИС. 2-18. Экстрактор с воздушным охлаждением пульпы фирмы «Rhône — Poulenc»:

1, 4 — корпуса реакторов I и II ступеней; 2 — перемешивающие устройства; 3 — разбрызгиватели пульпы; 5 — погружной насос

РИС. 2-19. Экстрактор фирмы «Jacobs — Dorr»:

1, 4 — корпуса реакторов I и II ступеней; 2, 5 — перемешивающие устройства реакторов I и II ступеней; 3 — вакуум-испаритель

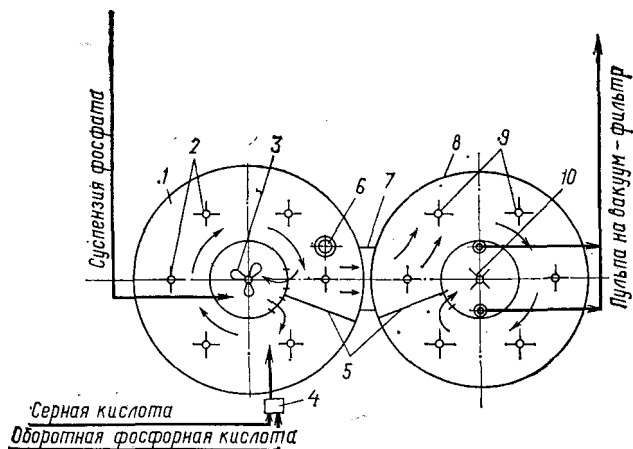


РИС. 2-20. Модернизированный двухреакторный экстрактор НИУИФ—НИИхиммаш:

1, 8 — корпуса реакторов I и II ступеней; 2, 9 — периферийные перемешивающие устройства реакторов I и II ступеней; 3, 10 — центральные перемешивающие устройства реакторов I и II ступеней; 4 — смеситель; 5 — перегородки; 6 — охладитель пульпы; 7 — переток

втором реакторах осуществляется воздухом во встроенных или выносных интенсивных теплообменных аппаратах.

Таким образом, в экстракторе усовершенствованной конструкции первый реактор обеспечивает интенсификацию процессов разложения фосфата и кристаллизации сульфата кальция в режиме полного перемешивания реакционной массы, а второй реактор предназначен для доизвлечения  $P_2O_5$  в раствор из недоразложившейся части фосфата и доосаждения сульфата кальция в режиме вытеснения, что исключает вероятность проскока нерастворенных зерен фосфата.

Экстрактор новой конструкции может быть использован как для создания новых производств экстракционной фосфорной кислоты, так и при реконструкции действующих установок.

**Расчет основных гидродинамических параметров перемешивания фосфорнокислых пульп.** При перемешивании жидкости в реакторах с мешалками образуются две зоны вращения жидкости [71, 72].

Характер движения жидкости в первой зоне радиусом  $R_0$  (рис. 2-21) является вихревым, причем жидкость вращается с постоянной угловой скоростью. Во второй зоне (потенциального течения) скорость движения жидкости уменьшается с увеличением радиуса по гиперболической зависимости. Радиус вихревой зоны  $R_0$  ограничивает область перемешивания, соответствующую максимальному значению окружных скоростей жидкости в реакторе. Радиус  $R_0$  не зависит от частоты вращения мешалки, от ее расположения по высоте и служит одним из определяющих параметров при проектировании реакторов большой емкости для маловязких жидкостей и пульп. В основе гидродинамического расчета перемешивания лежит определение условий адекватности требуемых параметров модели и промышленного реактора [73].

Для расчета  $R_0$  может быть рекомендована упрощенная зависимость вида [74]:

$$R_0 = R_p [0,66 - 0,54(1 - R_n/R_p)], \quad (2.27)$$

где  $R_p$  — радиус реактора;  $R_n$  — радиус лопастей мешалки.

Формула (2.27) справедлива в широком диапазоне значений  $R_n/R_p = 0,3 - 0,99$  при перемешивании жидкостей вязкостью до 50 мПа·с.

Для расчета турбинных мешалок открытого типа в секциях квадратного сечения можно применять зависимость [75]

$$R_0^k = R_0/k_1, \quad (2.28)$$

где  $R_0$  — радиус вихревой зоны по уравнению (2.27);  $k_1$  — коэффициент, учитывающий форму реактора. Для реакторов прямоугольного сечения  $1,2 \leq k_1 \leq 1,8$  в зависимости от мощности, затрачиваемой на перемешивание.

Частота вращения потока жидкости определяется следующим образом:

$$\omega_1 = A \omega (S_x/S_z)^f (\mu_v/\mu_{ж})^b (R_n/R_p)^p, \quad (2.29)$$

где  $\omega$  — частота вращения радиально-турбинной мешалки, мин<sup>-1</sup>;  $S_x = \pi h(R_n - R_1)n_i$  — рабочая поверхность лопастей мешалок, м<sup>2</sup> ( $h$  — высота лопасти мешалки, м;  $R_n$  — радиус лопастной мешалки, м;  $R_1$  — внутренний радиус лопасти турбинной мешалки, м;  $i$  — число ярусов на валу перемешивающего устройства;  $n_i$  — количество лопастей в одном ярусе);  $S_z = 2R_n(R_n - R_1)$  — эталонная поверхность мешалки, м<sup>2</sup>, при  $i=1$ ,  $n_i=2$ ;  $\mu_v$  — вязкость воды при 20 °С, мПа·с;  $\mu_{ж}$  — вязкость перемешиваемой жидкости, пульпы, мПа·с;  $R_n=0,12$  м — радиус эталонного реактора, м;  $R_p$  — радиус реактора, м;  $A, f, b, p$  — коэффициенты.

Окружные скорости потока фосфорноокислой пульпы в промышленных реакторах объемом 740 м<sup>3</sup> при  $R_n/R_p=0,33-0,6$  были определены экспериментально [75] и составляют 0,25–0,5 м/с. С учетом этих исследований получена зависимость

$$\omega_1 = 0,9 \omega (S_x/S_z)^{0,143} (\mu_v/\mu_{ж})^{0,12}. \quad (2.30)$$

Для многомешальных реакторов, безусловно, важно осуществление перемешивания пульпы во всем рабочем объеме. При этом необходимо знать диаметр эффективного перемешивания мешалки, т. е. диаметр области, на внешних границах которой скорость потока пульпы равна предельной скорости  $v_n$ , при которой не размывается гарнисаж на стенках реактора и предотвращается зарастание реакционного объема.

Для расчета диаметра эффективного перемешивания  $D_s$  получена следующая зависимость [76]:

$$D_s = 2\omega_1 (R_0^k)^2 / v_n. \quad (2.31)$$

Для фосфорноокислых пульп установлена экспериментальная зависимость между предельными скоростями потока  $v_n$  и размером частиц гарнисажа  $d_4$  при различных высотах циркуляционного контура (рис. 2-22). Высота циркуляционного контура  $h_d$  определяется как разность  $h_d = R_p - R_0^k$ .

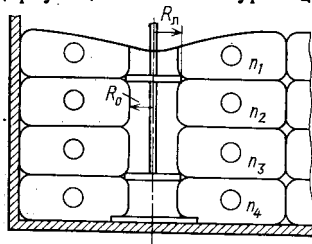


РИС. 2-21. Циркуляционные контуры ( $n_i$ ) и вихревая зона (область, ограниченная радиусом  $R_0^k$ ) при перемешивании пульпы в промышленном экстракторе ( $R_n$  — радиус лопасти мешалки)

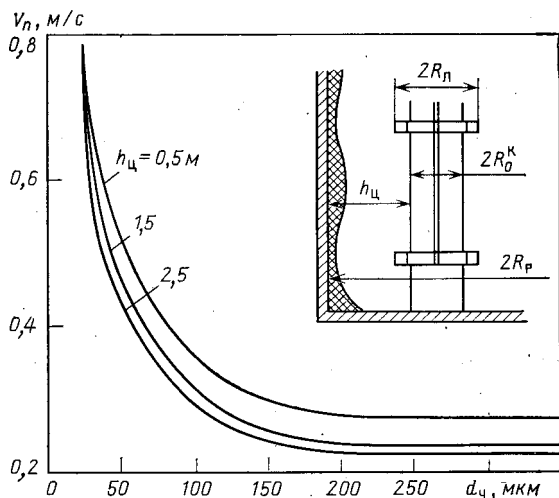


РИС. 2-22. Зависимость предельно допустимой скорости потока пульпы  $v_n$  от диаметра частиц  $d_ч$  гарнисажа для различных высот циркуляционного контура  $h_ц$

Частоту вращения мешалки в экстракторе определяют по уравнению [75]

$$n = 0,133 \frac{v_n}{(R_p/k_1)^2 [0,66 - 0,54(1 - R_n/R_p)]^2 (hin_i/2R_n)^{0,143} (\mu_s/\mu_{ж})^{0,12}} \quad (2.32)$$

## 2.2. АММОНИЗАЦИЯ КИСЛОТ В СИСТЕМЕ ГАЗ—ЖИДКОСТЬ

В технологии минеральных удобрений процессы в системе газ — жидкость наибольшее распространение получили при аммонизации минеральных кислот и очистке отходящих газов. Аммонизация — один из основных процессов, формирующих химический состав продукта в отличие от абсорбции, определяющей качество выбросов. Принимая во внимание также и то, что эти процессы проводят в аппаратах различных типов, их описание разделили по функциональному назначению, т. е. в данной главе рассматриваются только процессы аммонизации, а абсорбции — в гл. 8.

### 2.2.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА АММОНИЗАЦИИ

Нейтрализацию азотной и фосфорной кислот, а также их смесей в туковой промышленности осуществляют как жидким, так и газообразным аммиаком. Однако, как показали исследования [77], химическое взаимодействие происходит только после испарения аммиака, т. е. в обоих случаях процесс протекает

в системе газ — жидкость, хотя и в различных термодинамических условиях.

Реакции аммонизации чистых кислот идут по уравнениям



где  $R$  — молярное соотношение  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Взаимодействие реагентов происходит практически мгновенно, поэтому кинетика процесса лимитируется турбулентной диффузией, интенсивность которой зависит от гидродинамических условий в аппарате, поверхности массообмена и свойств системы. Экстракционная фосфорная кислота частично нейтрализована соединениями магния, железа, алюминия, содержит свободную серную кислоту и растворимый сульфат кальция. При аммонизации эти соединения выпадают в осадок. Процесс экзотермичен, чем обусловлены значительное испарение влаги из кислоты и кристаллизация солей. В результате образуется трехфазная гетерогенная система.

Реологические свойства пульпы зависят от ее состава, температуры, растворимости компонентов. На рис. 2-23 приведена зависимость [78] растворимости от степени аммонизации, имеющая экстремумы при  $R=0,3; 1,0; 1,4$ . Соответствующие экстремумы имеет и вязкость пульпы (рис. 2-24). Однако этот показатель меняется также и в зависимости от способа получения кислоты и пульпы [79], что связано с изменением ее солевого состава. На рис. 2-25 показано изменение вязкости пульпы в зависимости от способа достижения заданной кислотности. При

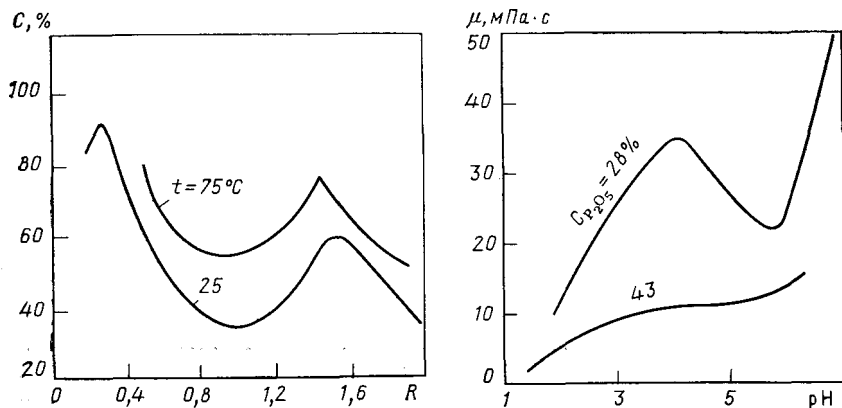


РИС. 2-23. Зависимость растворимости фосфата аммония  $C$  от молярного соотношения  $R = \text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  при различной температуре

РИС. 2-24. Зависимость вязкости аммофосной пульпы  $\mu$  из апатитового сырья от  $\text{pH}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  и различном содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$

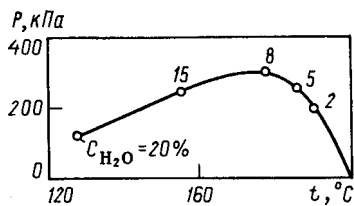
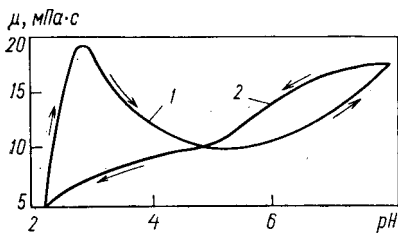


РИС. 2-25. Зависимость вязкости аммофосной пульпы  $\mu$  от pH при температуре 25 °С для различных способов ее приготовления: 1 — аммонизация фосфорной кислоты аммиаком; 2 — нейтрализация фосфатов аммония кислотой

РИС. 2-26. Проекция фазовой диаграммы системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  в области насыщенных растворов

нейтрализации фосфатов аммония фосфорной кислотой до pH менее 5 вязкость пульпы значительно меньше, чем при аммонизации фосфорной кислоты до того же pH. Отмечается также тиксотропность пульп фосфатов аммония. С увеличением температуры вязкость понижается.

Температура пульпы определяется режимом аммонизации. В адиабатическом процессе она целиком определяется давлением и влажностью пульпы. Эта зависимость в области насыщенных растворов  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  приведена на рис. 2-26. Кривая давления отвечает трехфазному равновесию системы: твердая соль — насыщенный раствор — пар. Давление паров насыщенных растворов моноаммонийфосфата имеет максимум при содержании воды в растворе около 8% в области температур 175—185 °С. Ближе к температуре плавления соли давление водяных паров снижается.

Исходя из свойств пульп, следует, что для поддержания их текучести, необходимой при дальнейшей переработке, давление аммонизации следует согласовывать с составами исходной кислоты и получаемой пульпы. Чем больше концентрация  $\text{P}_2\text{O}_5$  и степень ее нейтрализации, тем больше тепловой эффект и испарение влаги. При нецелесообразности упаривания пульпы до плава для поддержания ее текучести увеличивают давление.

Особый интерес представляет получение полифосфатов аммония, что возможно при выделении тепла, достаточного для удаления свободной и химически связанной воды. Независимо от температуры подогрева кислоты (до 120 °С), аммиака (до 240 °С) и количества вводимого аммиака, процесс нейтрализации фосфорной кислоты (28—37%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) при атмосферном давлении протекает при 110—130 °С с одновременным концентрированием раствора без образования конденсированных форм  $\text{P}_2\text{O}_5$ .



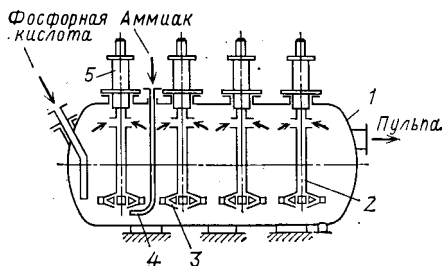


РИС. 2-27. Горизонтальный реактор конструкции НИИхиммаш:

1 — корпус; 2 — всасывающая труба;  
3 — перемешивающее устройство;  
4 — сопло; 5 — привод

Независимо от температуры аммонизации повышение концентрации кислоты свыше 52%  $P_2O_5$  и молярного соотно-

шения  $R$  в растворе от 1 до 2 ведет к увеличению содержания конденсированных форм. При температуре нейтрализации 180°C процессы дегидратации фосфатов протекают с меньшей скоростью, чем при более высоких температурах. Их продолжительность составляет более 1 ч. При температуре 360°C процессы дегидратации заканчиваются менее чем за 0,01 с [80].

Решающую роль в интенсификации процессов аммонизации и дегидратации в реальных условиях играет увеличение поверхности контакта между жидкой и газообразной фазами реагирующих веществ. Это определяется в основном конструкцией аппарата.

## 2.2.2. АППАРАТЫ ДЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ АММОНИЗАЦИИ

В производстве минеральных удобрений до недавнего времени применяли аммонизаторы емкостного типа с перемешивающими устройствами.

Для получения пульп фосфатов аммония с  $pH=4,5-5,5$  из кислоты с содержанием  $P_2O_5$  от 20 до 40% устанавливают два последовательно соединенных одинаковых по объему реактора с мешалками лопастного типа, вращающимися с окружной скоростью 4—6 м/с. Кислоту подают в первый по ходу пульпы реактор, а аммиак — в оба через погружные барботеры. От работы с одним реактором отказались, поскольку это приводит к перегреву и интенсивному кипению пульпы и не позволяет достичь требуемой степени аммонизации. Для охлаждения реакторов предусмотрены рубашки.

За счет тепла реакции происходит частичная усадка пульпы. Поэтому аммонизация концентрированных свыше 43%  $P_2O_5$  кислот в таких реакторах невозможна из-за потери текучести пульпы. К другим недостаткам таких реакторов относятся большая металлоемкость, малая интенсивность, забивание барботеров аммиака, приводящее к неравномерной его подаче, проскоку, а также к гидроударам.

Аммонизацию концентрированных кислот необходимо вести под давлением. Разработана конструкция автоклава, состоящего из цилиндрического корпуса, разделенного перегородками на секции, в каждой из которых расположены мешалки с диффузорами (рис. 2-27) [81].

Аппарат герметизирован, что позволяет повысить давление и температуру аммонизации, предотвратить испарение воды. Аммиак вводят через барботер. Непрореагировавшая его часть засасывается из газового пространства предыдущей секции через патрубок в диффузор мешалки следующей секции,

где он смешивается с пульпой. Это несколько снижает расход аммиака, однако потери его на выходе из аппарата при уменьшении давления неизбежны, поэтому следует предусматривать отделение аммиака от пульпы перед подачей ее на гранулирование.

Усложнение схемы аммонизации под давлением является одним из ее недостатков, к другим следует отнести значительный расход энергии на перемешивание в автоклавах, необходимость полной герметизации, в особенности в узлах входа в реактор вращающихся валов, промышленная эксплуатация сальниковых уплотнений которых не показала должной надежности.

Режим работы последовательно соединенных реакторов или секций приближается к режиму идеального вытеснения. Тот же режим перемешивания достигнут в однокорпусном U-образном реакторе, применяемом в производстве нитрофоски.

Аппарат (рис. 2-28) представляет собой две вертикальные трубы диаметром 0,8 и высотой 2,6 м, нижние части которых соединены между собой коленом [82]. В каждой трубе расположены консольные валы с двухъярусными пропеллерными мешалками, вращающимися с частотой  $3,5 \text{ с}^{-1}$  таким образом, что по одной из труб жидкость идет вниз, а по другой — вверх. Аппарат снабжен рубашкой.

В одной технологической линии устанавливают каскад из 20 реакторов, в которые последовательно подают апатит, кислоты, хлорид калия, аммиак и другие компоненты, а при необходимости воду или пар. Последовательное соединение реакторов позволяет постепенно вводить реагенты, что улучшает условия проведения химического взаимодействия, однако необходимость обслуживания 40 перемешивающих устройств затрудняет эксплуатацию этих реакторов.

Введение механической энергии для перемешивания продуктов реакции кислоты с твердой фазой вполне оправданно, поскольку выделяющегося тепла недостаточно для этого. В систе-

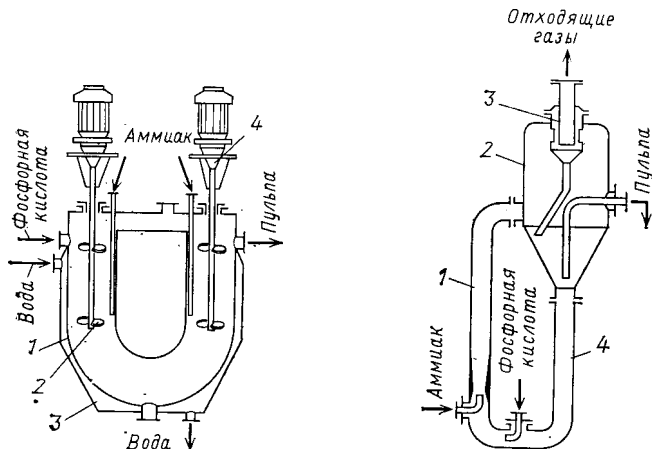


РИС. 2-28. U-образный реактор:

1 — корпус; 2 — перемешивающее устройство; 3 — рубашка; 4 — привод

РИС. 2-29. Скоростной аммонизатор-испаритель (САИ):

1 — корпус; 2 — сепаратор; 3 — брызгоуловитель; 4 — циркуляционная труба

ме газ — жидкость, особенно при высокой скорости взаимодействия, применение перемешивающих устройств — не лучший способ интенсификации процесса.

Ведение процесса в ограниченном объеме приводит к образованию в зоне взаимодействия реагентов парожидкостной эмульсии. Вследствие разности плотностей возникает подъемная сила, в результате чего тепло химической реакции используется не только для нагрева пульпы и испарения воды, но и для создания активного гидродинамического режима, обеспечивающего обновление поверхности массообмена, т. е. интенсификацию процесса. Поэтому для аммонизации кислот применяют безмешальные аппараты. К реакторам такого типа относятся аппараты ИТН (с использованием тепла нейтрализации) и САИ (скоростной аммонизатор-испаритель) [77, 83].

Аппарат САИ (рис. 2-29) состоит из реакционной трубы, снабженной патрубками для ввода кислоты и аммиака, и внутренней насадкой типа трубы Вентури. Реакционная труба тангенциально входит в сепаратор, где происходит отделение паров воды, отсасываемых через верхний патрубок. Ниже уровня пульпы расположен патрубок для отвода части ее. Остальная пульпа стекает по циркуляционной трубе, куда вводят сначала фосфорную кислоту, а затем аммиак. Многократная циркуляция пульпы позволяет постепенно аммонизировать ее до высоких значений pH, что предотвращает бурное кипение, гидроудары и потери аммиака.

Основные показатели работы типового САИ на кислоте из фосфоритов Каратау приведены ниже:

Производительность по кислоте, т/ч . . . . .	100—120
Концентрация кислоты, % $P_2O_5$ . . . . .	19—24
Количество испаренной влаги, т . . . . .	6—7
Кратность циркуляции . . . . .	20—30
Кислотность пульпы, pH . . . . .	4,6—5,3
Время пребывания в реакторе, с . . . . .	300—360
Потери аммиака, % (от вводимого) . . . . .	0,3

При концентрации  $P_2O_5$  в кислоте менее 18% тепла аммонизации недостаточно для прогрева пульпы до температуры кипения, и наблюдаются гидроудары. Это объясняется [77] тем, что взаимодействие аммиака с кислотой происходит по поверхности газовых пузырьков, в объеме которых поглощаемый аммиак замещается испаренной водой. Попадая в область низких температур, за счет конденсации пара пузырьки «схлопываются», т. е. происходит гидроудар. Устранение этого эффекта возможно путем подогрева кислоты или увеличения ее концентрации.

Аммонизация в САИ очень концентрированных (свыше 43%  $P_2O_5$ ) кислот затруднена из-за большого испарения воды и потери текучести пульпы. Эти кислоты нейтрализуют под давлением с использованием тепла реакции и дроссель-эффекта для испарения воды после реакции. Такой процесс осуществляют в безмешальных аппаратах различных конструкций [80].

Один из них представляет собой горизонтально или вертикально установленную трубу с патрубками для ввода кислоты и аммиака. Экспериментально установлено, что аммиак следует вводить по трубе, не нарушающей течения кислоты и соосной с истекающей струей газа, поэтому аммиачное сопло устанавливают с торца аппарата и располагают по его оси.

Интересные данные по гидродинамике горизонтального трубчатого реактора описаны в работе [3]. При небольших нагрузках по аммиаку [до  $2 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ] и кислоте [до  $10 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ] и их молярном соотношении 2 наблюдается турбулизация жидкой фазы по всему объему реактора. В его нижней части имеется неравномерный пенный слой жидкости, в верхней — турбулизированная пленка, в средней — газовый поток со взвешенными частицами жидкости. Повышение молярного соотношения компонентов увеличивает турбулизацию кислоты.

Снижение молярного соотношения за счет увеличения расхода кислоты в 2,5 раза приводит к расслоению жидкой и газообразной фаз. Турбулизация жидкости происходит только на границе раздела фаз и сопровождается вспениванием, что ухудшает массообмен. Однако же при  $R=1,05$  и той же нагрузке по кислоте [ $24 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ] происходит турбулизация жидкой фазы на большую глубину, вследствие чего жидкостный и газовый потоки движутся параллельно, причем последний занимает среднюю часть аппарата и содержит большое количество частиц диспергированной жидкости.

Интенсивность массообмена определяется равномерностью распределения и дисперсностью частиц жидкости и характеризуется отношением фактической температуры в зоне реакции к расчетной, вычисленной из теплового эффекта аммонизации. Чем больше эта величина, тем ближе к оптимальным режим работы и конструкция трубчатого реактора.

Показано [3], что при обеспечении оптимального гидродинамического режима протяженность реакционной зоны трубчатого реактора, считая от места ввода аммиака, равна 5—6 его диаметрам. Однако опыт эксплуатации этих аппаратов, в том числе и за рубежом, показывает, что надежное осуществление реакции аммонизации с учетом возможных колебаний расходов и концентраций реагентов достигается при длине реакционной зоны, составляющей 20—30 диаметров.

Трубчатый реактор устойчиво работает на концентрированных кислотах (47—52%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) при аммонизации до молярного соотношения аммиака и кислоты 1 и выше. Давление в реакторе 0,15—0,25 МПа, температура 130—155 °С, а при использовании полифосфорных кислот — до 360 °С. Энергия реакции расходуется на перемешивание в аппарате, а при выходе из него — на диспергирование жидкости и испарение воды. Следовательно, исключается не только перемешивающее устройство, но и насос для подачи и разбрызгивания пульпы в гранулятор. Для улучшения перемешивания в реакторе может быть установлена турбулизирующая насадка, а корпус его изогнут. Это позволяет уменьшить длину аппарата, но при этом возрастает опасность зарастания сечения инкрустациями. Известны также двухступенчатые реакторы с частичным сбросом давления и отводом

Таблица 2,3. Показатели работы аммонизаторов кислот

Реактор	Время пребывания, с	Металлоемкость, т	Производительность по пульпе		Эффективность, кг/кДж
			кг/с	кг/(м <sup>2</sup> ·с)	
Двухступенчатый	7200	100	8,3—14,9	0,15	0,04
Автоклав	2500	11	5,6—6,9	0,44	0,09
САИ	300	5	28—30	21,4	1,21
Трубчатый	20	0,2	4,2—4,5	60	0,32

пара между ступенями для снижения влажности пульпы, поступающей на сушку [84].

Особенностью работы скоростных реакторов является их малая инерционность. Главным образом это касается трубчатых реакторов, где время пребывания уменьшено даже по сравнению с САИ в 10—15 раз. Это увеличивает чувствительность аппарата к изменению расходов реагентов и их концентраций. Использование скоростных реакторов требует точной дозировки и контроля состава реагентов.

Показатели работы реакторов различных типов сведены в табл. 2,3, из которой видно, что скоростные аппараты обладают меньшими металлоемкостью, энергоемкостью и лучше используют тепло реакции (эффективность аппаратов выражена в кг питательных веществ на кДж). Для аммонизации слабых кислот предпочтение следует отдать САИ. Для кислот концентрацией свыше 40—43 %  $P_2O_5$  перспективным является трубчатый реактор, имеющий высокие удельные показатели.

Для САИ, работающего в режиме газлифтного аппарата, интенсивность массообмена определяется скоростью движения паровой фазы, образующейся при кипении жидкости. Экспериментально показано [77], что максимальный коэффициент массоотдачи, например, в процессе аммонизации фосфорной кислоты наблюдается при удельном расходе пара  $q_{\pi}=7,2—7,8$  кг/(м<sup>2</sup>·с). При изменении этой величины уменьшается поверхность межфазового контакта в результате снижения скорости турбулентной диффузии или доли жидкой фазы в реакционном объеме за счет перехода от снарядного к стержневому режиму движения.

Задаваясь удельным расходом пара и определяя из теплового баланса количество пара  $Q_{\pi}$ , найдем диаметр реакционной камеры и циркуляционной трубы:

$$D_p = \sqrt{Q_{\pi}/0,785q_{\pi}} \quad (2.35)$$

В этой же работе [77] предложено высоту реакционной камеры рассчитывать по объемному коэффициенту массопередачи:

$$K_V = G_{ам}/V_p \Delta X, \quad (2.36)$$

где  $G_{ам}$  — расход аммиака;  $V_p$  — объем реакционной камеры;  $\Delta X$  — движущая сила процесса массопередачи.

Поскольку кратность циркуляции жидкости в САИ не менее 10, его можно считать реактором идеального смешения. Тогда

$$\Delta X = [(C' - C) - (C'' - C)] / 2,3 \lg [(C' - C) / (C'' - C)], \quad (2.37)$$

где  $C'$ ,  $C''$  — концентрации аммиака в парогазовой смеси на входе и выходе из аппарата;  $C$  — равновесная концентрация аммиака над насыщенным раствором фосфата аммония.

Обычно  $K_v = (3,5 - 4,5) \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$  при удельном расходе аммиака  $q_{ам} = 4 - 7,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Скорость истечения аммиака из отверстий форсунок: для газа 50—100 м/с, для жидкости 1—5 м/с.

Из соотношения скоростей пара на входе и по оси  $v_{вх}/v_{ос} = 10 - 20$  сепаратора определяют  $v_{ос}$ . Для пенообразующих и инкрустирующих жидкостей рекомендуется большая величина. Экспериментально определено ( $\rho_p$  — плотность пара):

$$v_{вх} = q_p^{0,67} / 0,41 \rho_p \quad (2.38)$$

при  $q_p = 3,6 - 10,1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

По  $v_{ос}$  и расходу пара находят диаметр сепаратора, а по допустимой напряженности по пару — его высоту. Запас на вспенивание жидкости — 30%.

В трубчатом реакторе пара образуется меньше, чем в САИ, и интенсивность массообмена определяется начальной турбулизацией потока от струи аммиака, истекающего в аппарат. Так же как расход пара в САИ, в трубчатом реакторе скорость истечения газа должна быть достаточной для перемешивания, но исключающей проскок аммиака по длине аппарата. Эффективность перемешивания зависит также от соотношения диаметров сопла для ввода аммиака и реактора. После начала реакции дальнейшая турбулизация потока идет за счет пузырьков пара.

Расчет трубчатого реактора начинают с диаметра сопла для ввода аммиака ( $d_{ам}$ ) по заданным расходу и скорости (80—100 м/с). Диаметр реакционной камеры, где обеспечивается перемешивание истекающей струей,  $D_p = (2 - 2,5) d_{ам}$ .

В это пространство кислота должна войти равномерно распределенным ламинарным потоком, чтобы образующиеся пузырьки пара не смешивались с холодной кислотой во избежание гидроударов. Скорость кислоты, обеспечивающая такой режим в кольцевом зазоре (рис. 2-30), равна 0,4—0,5 м/с. По ней и рассчитывают диаметр головной части аппарата, равный обычно диаметру реакционной камеры. Для расчета ее объема можно, как и для САИ, применять объемный коэффициент массопередачи или величину ему обратную — время реакции (для аммонизации фосфорной кислоты — 0,1 с). В прямоточном реакторе с учетом неидеальности смешения условное время пребывания по жидкости (т.е. считая, что жидкость занимает весь объем реактора) принимают равным 15—20 с.

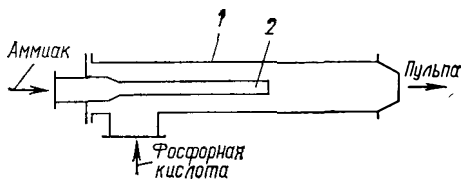


РИС. 2-30. Трубчатый реактор  
(1 — корпус; 2 — сопло)

Особое место занимает расчет сопла реактора, обеспечивающего заданное давление в нем. Давление аммонизации фосфорной кислоты определяют с помощью номограммы. На рис. 2-31, а нанесены изотермы кипения растворов моноаммонийфосфата различного состава при постоянном давлении (250 кПа). Зная из материального баланса относительные молярные доли фосфатов аммония и воды, находят температуру кипения раствора  $t_1$ . Если точка выше наклонной прямой, то это значит, что раствор содержит взвесь и температура кипения пульпы определяется точкой пересечения вертикали с наклонной прямой.

Задавая температуру пульпы  $t_n$ , из графика на рис. 2-37, б по  $t_1$  находят давление в реакторе. Выбор  $t_n$  обусловлен необходимостью получения орто- или полиформ фосфатов аммония различной степени конверсии. Как видно из номограммы, высоких температур в режиме кипения, даже при давлении, можно достичь далеко не при любом составе пульпы. Последний зависит от концентрации исходной кислоты и степени ее нейтрализации.

Исходя из выбранной температуры определяют: количество тепла реакции, пошедшего на испарение, и объем паровой фазы при рабочем давлении, что необходимо для расчета истинного времени пребывания в реакторе; либо количество тепла, которое следует подвести извне для достижения этой температуры. Пульпа, выходя из реактора через сопло, дросселируется, вскипает с образованием дополнительного количества паровой фазы, по объему которой рассчитывают сечение сопла, обеспечивающее нужное давление в реакторе.

## 2.3. АММОНИЗАЦИЯ КИСЛОТ НА ТВЕРДОМ НОСИТЕЛЕ

Процесс взаимодействия аммиака с кислотой в технологии минеральных удобрений осуществляют не только в жидкости, но и в зернистом слое, например, одновременно с гранулированием или на конечной стадии поверхностного кондиционирования гранул. Интенсивность процесса определяется не только кинетикой собственно химической реакции, но главным образом условиями внешнего подвода аммиака и движения его внутри частицы, т. е. внешней и внутренней диффузией газа.

### 2.3.1. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗА В СЛОЕ ЗЕРНИСТОГО МАТЕРИАЛА

Интенсивность подвода и обмена газа вблизи частицы твердого носителя зависит от типа аппарата и способа введения газа. Наиболее пригоден для практического использования струйный подвод. Движение газа в неподвижном и псевдооживленном слоях широко исследовано рядом авторов [85—90]. Развитие газовой струи в общем случае приводит к образованию неустойчивой поверхности раздела слоя с областью газового пузыря, его отрыву и зарождению нового. В зависимости от параметров истечения меняются размеры и частота зарождения пузырей, а также интенсивность циркуляции через них твердых частиц. Различают три режима истечения газа: фильтрационный, пузырьковый и струйный, определяемые характерным соотношением размера факела и высоты слоя над ним [85]. Частный случай струйного режима — каналообразование.



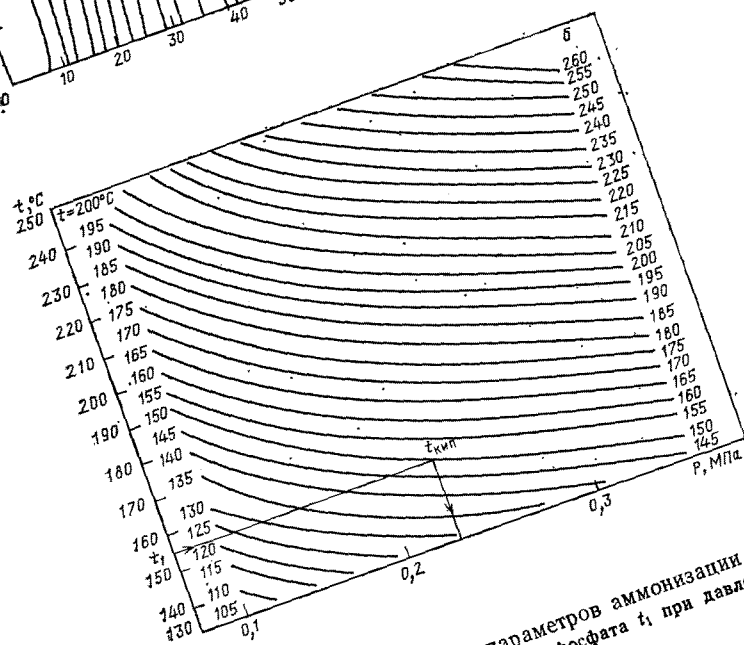
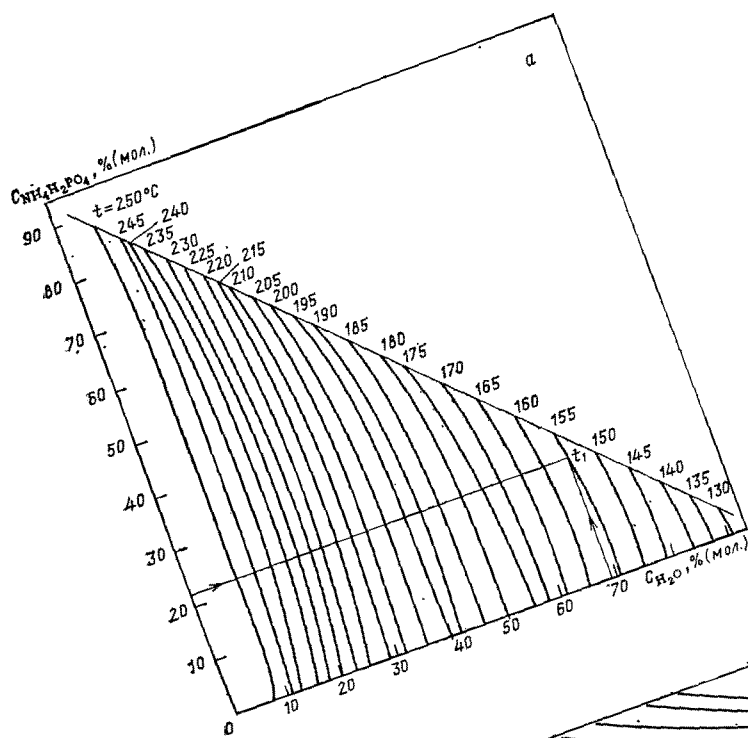


РИС. 2-31. Номограммы для расчета параметров аммонизации кислот:  
 а — температуры кипения растворов моноаммонийфосфата  $t_1$  при давлении 250 кПа;  
 б — давления  $P$  в реакторе при  $t_{кип}$

При фильтрационном режиме размер отрывающихся пузырей настолько мал, что соизмерим с каналами между частицами, а частота отрыва настолько велика, что течение газа практически непрерывно и не влияет на движение частиц. При образовании в слое каверны или факела в них возникает циркуляция твердых частиц, что резко увеличивает интенсивность контакта газовой и твердой фаз. Интенсивность внедрения частиц в факел ослабевает по длине струи вследствие уменьшения разности давлений в слое и струе и увеличения степени насыщения струи частицами. При заполнении сечения струи частицами наступает полное насыщение, после чего внедряющиеся в факел частицы, сталкиваясь, вновь выходят в слой, образуя сплошную прослойку, служащую границей раздела [86].

Математическое описание этой сложной физической картины возможно лишь при ряде допущений и выделении отдельных составляющих. Рассматривалась [87] внутренняя задача, т. е. гидродинамика и процесс перемешивания внутри индивидуальных струйных факелов с учетом присутствия в них взвешенных частиц, а также внешняя задача — влияние струй на гидродинамику и процессы переноса в плотной фазе слоя вне факелов [88].

Решение задачи газораспределения в неподвижном слое базируется на рассмотрении равновесия сил, действующих на выделенный элементарный объем инфильтруемого слоя, и определении критических расходов газа, отвечающих условию зарождения каверны [85]. Далее методами теории аналитических функций находят поле давления в окрестности струи. Разработанная методика расчета предполагает постановку единичного эксперимента по пробое слоя для определения коэффициента, характеризующего интенсивность нарастания толщины струи в слое данных параметров. Таким образом, практическое использование разработанной теории сводится к проведению экспериментальных исследований в модельных условиях.

Чисто эмпирический подход к расчету струй в неподвижном слое предложен в работе [89]. Здесь же рассмотрено распространение газа в неподвижном и псевдооживленном слоях в условиях адсорбции. Установлено, что наиболее интенсивный массообмен газа со слоем происходит в пределах факела. Однако скоростные и концентрационные границы в слое не совпадают. Уменьшение концентрации поглощаемого вещества происходит значительно медленнее, чем изменение скорости. Показано влияние на массоперенос диаметра частиц и сопла. Отмечается, что в условиях адсорбции динамическая и концентрационная границы факела совпадают.

Для описания струйного течения в псевдооживленном слое используются методы интегральных соотношений [85, 90]: уравнения интегрального баланса импульса, энергии и объема. При

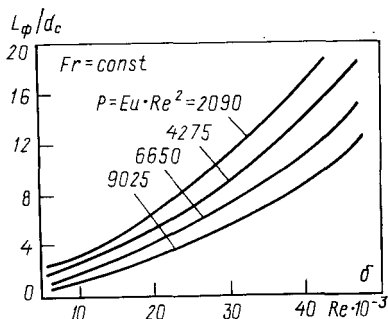
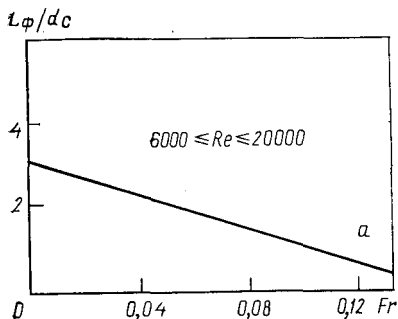


РИС. 2-32. Зависимость относительной длины факела  $L_\phi/d_c$  от числа Фруда (а) и числа Рейнольдса (б)

некоторых дополнительных предположениях о профилях скорости газа по оси и в сечениях основного участка, структуре потока в нем и законе нарастания толщины факела вдоль потока получены основные кинематические, энергетические и массовые характеристики развития струй в псевдооживленном слое. Такой подход также не лишен недостатков, так как применим в пределах принятых допущений и только для условий, в которых получены значения эмпирических коэффициентов.

Развитие струи газа во вращающемся в барабане слое исследовалось в работах [91, 92]. Установлено влияние на режим истечения скорости и плотности истекающего из сопла газа, а также давления над соплом, режима движения материала и соотношения размеров частиц и сопла. В зависимости от этих параметров газ может истекать в режиме фильтрации или каналообразования. Последний непригоден из-за больших проскоков газа. Режим фильтрации может осуществляться как с образованием факела у сопла, так и без него. С возрастанием скорости истечения у погруженного сопла вначале образуется шаровая каверна с циркуляционным движением частиц внутри ее, а затем — практически свободный от частиц факел.

Анализ размерностей параметров, влияющих на относительный размер замкнутого факела, который определяется соотношением длины и максимального диаметра, показал, что эти параметры можно объединить в следующие безразмерные комплексы:  $Re$ ,  $Eu$ ,  $Fr$ ,  $d/d_0$ . Экспериментально определенные зависимости размера факела от некоторых из безразмерных параметров приведены на рис. 2-32, а, б.

Зависимость длины факела ( $L_\phi$ , м) от параметров истечения газа и вращения барабана выражается уравнением:

$$L_\phi = d_0^2 (1 - 4,9Fr) Re^{3,5} / 4 \cdot 10^6 dP \quad (2.39)$$

где  $d_0$  — диаметр сопла, м;  $Fr = \omega^2 D / 2g$  — число Фруда для барабана ( $\omega$  — частота вращения,  $s^{-1}$ ;  $D$  — диаметр барабана, м);  $Re = vd/\nu$  — число Рейнольдса для истечения из сопла ( $v$  — скорость истечения газа, м/с;  $d$  — диаметр частиц слоя, м;  $\nu$  — кинематическая вязкость газа,  $m^2/s$ );  $P = Eu Re^2$  — безразмерный комплекс давления.

Уравнение (2.39) справедливо в диапазоне изменения параметров:  $d/d_0 = 0,05 - 0,3$ ;  $L_\phi/d_0 = 3 - 10$ ;  $Fr = 0,01 - 0,16$ ;  $P = 400 - 8000$ .

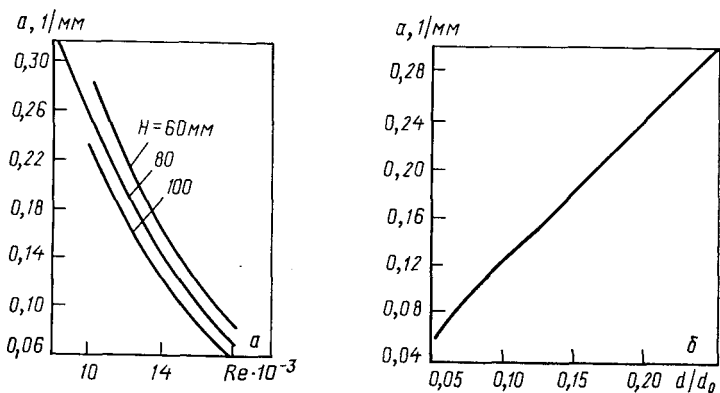


РИС. 2-33. Зависимость параметра истечения газа из сопла  $a$  от различных факторов:

$a$  — от числа Рейнольдса при  $d/d_0=0.25$  и различной высоте слоя над соплом  $H$ ;  
 $b$  — от соотношения размеров частиц и сопла  $d/d_0$  при высоте слоя над соплом  $H=0.08$  м и  $Re=8 \cdot 10^3$

Исследование аммонизации в режиме факелообразования показало, что из-за создания разрежения в устье сопла подсасываются наиболее мелкие частицы, которые быстро аммонизируются, перегреваются и налипают на сопло. Это приводит к образованию комков и нарушению процесса. Для предотвращения этих явлений рекомендуется поддерживать скорость газа в режиме начала факелообразования, т. е. при соотношении  $L_{\phi}/d_0=3$ , а для уменьшения скорости использовать сопла диаметром выше 10 диаметров частиц.

Истекающая из погруженного в слой сопла струя газа развивается в зернистом слое и выходит на поверхность, причем тепломассообмен между газом и твердым материалом происходит не только в факеле, но и в зоне фильтрации. Исследовалась зона распространения газа в движущемся слое. Расширение газа происходит по параболическому закону, и его зону фильтрации через слой можно принять в виде параболоида вращения с вершиной у погруженного сопла и основанием на поверхности слоя. Для неподвижного слоя это подтверждено другими исследователями [93, 94].

Экспериментально определялся параметр  $a$  параболоида, описываемого уравнением  $y=ax^2$ , в зависимости от скорости истечения газа, числа оборотов барабана, диаметра частиц слоя, глубины погружения сопла. Зависимости  $a$  от числа Рейнольдса для сопла и соотношения размеров частиц и сопла приведены на графиках (рис. 2-33, а, б). Как видно из графиков, величина  $a$  возрастает с уменьшением высоты слоя. Установлено, что аммонизацию предпочтительнее осуществлять в верхней скатывающейся части вращающегося слоя, высота которой состав-

ляет 0,06—0,1 м. Следовательно, для расчета реальных процессов достаточно приведенных данных.

Зная параметр истечения  $a$ , нетрудно найти объем зоны фильтрации газа в слое зернистого материала:

$$V_{\phi} = \pi H^2 / 2a \quad (2.40)$$

(где  $H$  — глубина погружения сопла в слой).

Однако это справедливо лишь для инертного слоя материала. При взаимодействии газа и твердых частиц, сопровождаемом массообменом, такая конфигурация газовой зоны нецелесообразна, поскольку велика площадь истечения газа из слоя, что приводит к большим проскокам непрореагировавшего газа. Наиболее рационально иметь в слое замкнутый газовый объем, образующийся при соответствии истекающего и поглощаемого газа. Такую задачу можно решить, только зная скорость поглощения газа, т. е. кинетику аммонизации продукта.

### 2.3.2. КИНЕТИКА АММОНИЗАЦИИ ГРАНУЛ

Для интенсивно перемешиваемого слоя кинетику химического взаимодействия следует рассматривать для единичного зерна. Гранулы, содержащие свободную кислоту, равномерно распределенную по их объему, вступают во взаимодействие с аммиаком с поверхности. Исходя из данных по пористости промышленных гранул удобрений, полученных разными методами, сделан вывод [92] о том, что скорость диффузии газа внутри гранулы должна быть больше наблюдаемой экспериментально. Замедление продвижения газа в зерне объясняется тем, что диффузия идет не только в порах, но и в пленках жидкости и вновь образованного вещества, экранирующих свободную кислоту. По мере поглощения газа из пленок он диффундирует в них вновь с постепенным продвижением фронта реакции в глубь гранулы. Реакцию можно считать квазистационарной относительно продвижения границы раздела фаз и описать уравнением диффузии с реакцией на границе раздела.

Тогда скорость поглощения аммиака, отнесенная к единице поверхности раздела фаз, в сферической грануле

$$W(C_1) = DdC/dr, \quad (2.41)$$

где  $C$ ,  $C_1$  — концентрации аммиака соответственно текущая и на границе раздела радиусом  $r$ ;  $D$  — коэффициент диффузии.

Получено [92]

$$W(C_1) = K_p C_0 \left/ \left[ 1 + \frac{K_p r_0}{D} \bar{r}(1-\bar{r}) \right] \right., \quad (2.42)$$

$K_p$  — константа скорости реакции;  $C_0$  — массовое содержание аммиака в потоке газа;  $r_0$  — начальный радиус;  $\bar{r} = r_0/r_1$ .

Скорость уменьшения свободной кислотности в зерне можно выразить уравнением

$$-dN/d\tau = -4\pi r_1^2 dr \cdot N_0/d\tau = 4\pi r_1^2 W(C_1), \quad (2.43)$$

где  $N$ ,  $N_0$  — текущая и начальная молярная плотность кислоты в зерне, моль/м<sup>3</sup>.

Или

$$-d\bar{r}/d\tau = W(C_1)/N_0 r_0. \quad (2.44)$$

Интегрируя (2.44) с учетом (2.42), получим

$$\tau/(1-\bar{r}) = (N_0 r_0/K_p C_0) + (N_0 r_0^2/DC_0) 1/6(1+\bar{r}-2\bar{r}^2). \quad (2.45)$$

Практически удобнее пользоваться величиной степени превращения

$$\alpha = (C_{K_0} - C_K)/C_{K_0} = 1 - \bar{r}^3, \quad (2.46)$$

где  $C_{K_0}$ ,  $C_K$  — начальная и текущая концентрации кислоты в зерне.

Первый член правой части уравнения (2.45) определяет характерное время химической реакции, а второй — внутренней диффузии, но не в порах зерна, а в пленке моноаммонийфосфата, образующегося на поверхности кислоты и в жидкостной пленке.

Для аммонизации двойного суперфосфата, гранулированного в БГС, получено [91]:

$$K_p = 3,26 \exp(-E_K/RT), \quad (2.47)$$

$$D = 3,9 \cdot 10^{-4} \exp(-E_d/RT), \quad (2.48)$$

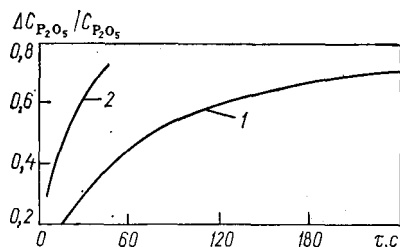
где  $E_K = 21\,400$  Дж/моль и  $E_d = 23\,000$  Дж/моль — энергия активации соответственно реакции аммонизации и диффузии при  $T = 293-387$  К.

Таким образом, по описанной модели время реакции зависит от начальной кислотности, размера и температуры гранул. Однако экспериментальные исследования того же процесса показали [95], что степень влияния  $\alpha$  на скорость реакции зависит от структуры материала, определяемой способом его гранулирования. Показателем качества структуры может быть прочность при сжатии, с увеличением которой для одного и того же вещества увеличивается его плотность, количество открытых пор уменьшается, что затрудняет диффузию газа. Скорость аммонизации максимальна у гранул, получаемых методом окатывания. Структура таких частиц зависит от их размера, который в свою очередь влияет на скорость реакции. Гранулы, образованные методом сушки пульпы на поверхности ретур, более плотные и однородные по структуре, имеют больше закрытых пор и труднее поддаются аммонизации независимо от размера частиц.

Наибольшее влияние на время аммонизации гранул оказывает их влагосодержание  $U$ , что также прямо не учтено моделью (2.45). Влагосодержание влияет на диффузионные процессы лишь косвенно, способствуя изменению количества растворенного твердого вещества и размеров капилляров. Основное же влияние влаги заключается в усилении переноса газа к молекулам фосфорной кислоты, т. е. в переводе процесса массообмена в жидкую фазу.

РИС. 2-34. Кинетика аммонизации при различных способах введения влаги:

1 — равномерное увлажнение гранулы по всему объему; 2 — поверхностное увлажнение



Следовательно, для практического использования уравнения (2.45) в широком интервале режимов получения даже двойного суперфосфата, для которого оно получено, данных, рассчитанных из уравнений (2.47) и (2.48), недостаточно. В то же время, близкие значения величин  $E_k$  и  $E_d$  (разница менее 10%, т. е. в пределах ошибки эксперимента) косвенно подтверждают правильность гипотезы об определяющем влиянии на скорость химического взаимодействия скорости диффузии. Это позволяет для расчета реальных процессов использовать менее громоздкую модель, дополненную экспериментальными зависимостями.

По этой модели [96] мгновенная скорость реакции определяется движущей силой процесса, т. е. отношением текущей и начальной концентраций кислоты, из уравнения

$$-dC/d\tau = W_0 (C_k/C_{k_0})^n, \quad (2.49)$$

где  $W_0$  — коэффициент, численно равный максимальной скорости изменения кислотности в начальный момент контакта гранулы с газом, т. е. при  $C_k = C_{k_0}$ ;  $n$  — условный порядок реакции, учитывающий ее замедление за счет диффузии, т. е. суммарно учитывающий все стадии процесса аммонизации в зерне.

Время, необходимое для достижения заданного качества продукта, например заданного содержания свободной кислоты, может быть найдено после интегрирования уравнения (2.49):

$$\tau = C_{k_0} [(C_k/C_{k_0})^{1-n} - 1] / (n-1) W_0. \quad (2.50)$$

Экспериментально получено:

$$W_0 = 9,5 \cdot 10^5 U^{3,6} \exp(-22\,000/RT), \quad (2.51)$$

$$n = 7,2 \cdot 10^{-2} \sigma^{0,25} d^{-0,5}. \quad (2.52)$$

Зависимости (2.51) и (2.52) справедливы при  $U = 0,03-0,11$ ;  $\sigma = 2,7-5,6$  МПа;  $d = 0,00025-0,0035$  м;  $T = 293-387$  К.

Скорость аммонизации зависит не только от содержания влаги, но и от способа введения ее в гранулу. Так, при одинаковом среднем влагосодержании аммонизация с одновременным увлажнением поверхности гранул резко интенсифицирует процесс, что видно из рис. 2-34. Это объясняется тем, что начальный период химического взаимодействия идет на поверхности при влагосодержании, значительно большем, чем средняя по объему. Поверхностное влагосодержание может быть близким к



единице, однако практически во избежание слипания частиц орошение поддерживают на более низком уровне (0,06—0,1 кг/кг).

Мгновенная скорость реакции в структуре, имеющей преимущественно открытые поры, например полученной методом окатывания, рассчитывается при  $W_0 = 0,06 \text{ с}^{-1}$  и  $n$  из выражения (2.52). Для структур, полученных методом послойного нанесения пленок и имеющих больше закрытых пор, обнаружено более резкое, чем для аммонизации без увлажнения поверхности, замедление скорости реакции по мере уменьшения движущей силы процесса. Это объясняется, по-видимому, тем, что аммиак насыщает влагу и только с ней всасывается внутрь гранул под действием капиллярных сил, т. е. механизм диффузии меняется с газового на жидкостный. Для таких структур постоянный член уравнения (2.52) равен  $16,2 \cdot 10^{-2}$ .

На принципе поверхностного увлажнения построен способ [97] аммонизации гранул при одновременном орошении жидкостью. Расчеты показывают, что для интенсификации процесса достаточно ввести такое количество влаги, которое может быть испарено за счет тепла химической реакции. Способ имеет еще и то преимущество, что позволяет поддерживать температуру продукта в оптимальных пределах. Во избежание локального переувлажнения поверхности гранул следует согласовывать расход жидкости с кинетикой ее поглощения (см. разд. 5.2.1).

Применяя уравнения (2.51) и (2.52) в зависимости от осуществляемого процесса, по уравнению (2.50) можно рассчитать время пребывания гранул в потоке аммиака. Однако расчет реального процесса аммонизации должен учитывать также и условия введения газа в слой, т. е. конструктивные особенности аппарата.

### 2.3.3. БАРАБАННЫЙ АММОНИЗАТОР-ХОЛОДИЛЬНИК

Мгновенная аммонизация, даже если она была бы возможной, нежелательна из-за большого выделения тепла, что вызывает перегрев материала с потерей сыпучести или его химическое разложение, а также нарушение оптимального температурного режима. Поэтому одновременно с проведением реакции необходимо отводить выделяющееся тепло.

Аммонизацию твердых частиц осуществляют в аппаратах с псевдооживленным слоем и во вращающихся барабанах. Аммиак в псевдооживленном слое интенсивно разбавляется охлаждающим агентом, что снижает его концентрацию и движущую силу процесса аммонизации. Время контакта гранул и аммиака невелико, отсюда большие потери последнего [98], что делает такой способ одновременной аммонизации и охлаждения неэффективным.

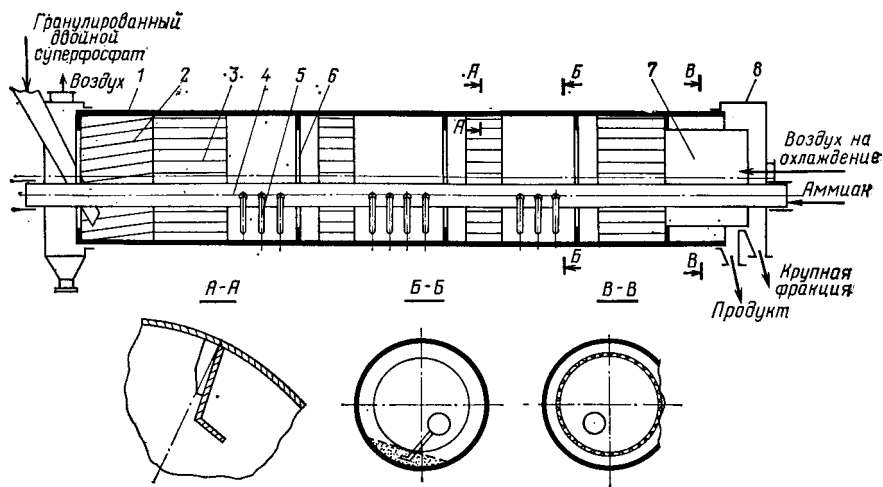


РИС. 2-35. Барабанный аммонизатор-холодильник:

1 — корпус; 2, 3 — насадки; 4 — коллектор аммиака; 5 — аммиачное сопло; 6 — подпорное кольцо; 7 — классификатор; 8 — разгрузочная камера

Для осуществления реакции в системе газ — твердое применяют механический способ перемешивания слоя материала, в который вводят газообразный или жидкий аммиак. Наиболее широко для этой цели используют гладкостенные вращающиеся барабаны, обеспечивающие требуемое перемешивание материала. Однако отвод тепла в таком аппарате малоэффективен из-за плохого контакта гранул с хладагентом.

Эффективность аммонизации и теплообмена значительно выше в барабанном аммонизаторе-холодильнике (БАХ) с чередующимися зонами аммонизации и охлаждения. Первые — гладкостенные, вторые — снабжены подъемно-лопастной насадкой (рис. 2-35). Частота вращения барабана обеспечивает движение материала в режиме окатывания в зоне аммонизации, а в зоне охлаждения — в режиме равномерного распределения гранул по сечению барабана (см. разд. 5.2.3 и 5.3.3). Барабан имеет несколько секций, включающих по одной зоне аммонизации и охлаждения и ограниченных подпорными кольцами для создания требуемой высоты слоя. Во избежание уноса материала лопатки подъемной насадки зон охлаждения к подпорному кольцу вплотную не ставят. Патрубки для ввода аммиака также отодвинуты от них для предотвращения переаммонизации скапливающегося у подпорного кольца материала, в особенности мелкой его фракции.

Введение сопла в движущийся слой через открытую поверхность приводит к образованию возмущений в движении зернистого материала. Поток поднимающегося и скатывающегося

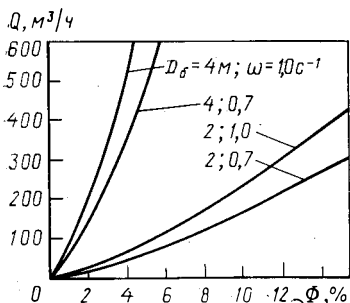


РИС. 2-36. Зависимость пропускной способности гладкого барабана  $Q$  от его заполнения  $\Phi$  при различных размерах  $D_b$  и частотах вращения  $\omega$

вдоль вибрирующего вследствие движения слоя патрубка. Эти явления устраняются при использовании сопел специальной конструкции для подачи аммиака (см. рис. 5-22).

Расчет БАХ состоит в его секционировании по пропускной способности и необходимому времени пребывания в зонах.

Пропускную способность вращающегося гладкостенного барабана определяют из следующих соображений. Под действием сил трения о гладкую стенку материал во вращающемся барабане поднимается на определенную высоту, а затем ссыпается вниз. Количество скатывающегося материала, исходя из условия неразрывности потока, равно количеству поднимающегося материала:

$$\tau_{\text{под}}/\tau_{\text{ск}} = v_{\text{ск}} S_{\text{под}}/v_{\text{под}} S_{\text{ск}} = F_{\text{под}}/F_{\text{ск}}, \quad (2.53)$$

где  $v_{\text{ск}}$ ,  $v_{\text{под}}$  — скорости скатывания и подъема частиц;  $S_{\text{ск}}$ ,  $S_{\text{под}}$  — пути скатывания и подъема;  $F_{\text{ск}}$ ,  $F_{\text{под}}$  — площади поперечного сечения скатывающегося и поднимающегося материала.

Обозначая  $F_{\text{под}}/F_{\text{об}} = \psi$  (где  $F_{\text{об}}$  — площадь поперечного сечения материала в барабане) и принимая, что максимальный путь скатывания равен хорде, проведенной между крайними точками засыпки, центральный угол охвата которой равен  $\varphi$ , получим

$$v_{\text{ск}}/v_{\text{под}} = [\psi/(1-\psi)] 2R_b \sin(\varphi/2)/R_b \varphi = 2\psi \sin(\varphi/2)/(1-\psi)\varphi. \quad (2.54)$$

Скорость подъема материала определяется параметрами вращения барабана и в среднем равна

$$v_{\text{под}} = \omega R_b/2. \quad (2.55)$$

Средняя скорость скатывания в поперечном сечении

$$v_{\text{ск}} = R_b \omega \psi \sin(\varphi/2)/(1-\psi)\varphi, \quad (2.56)$$

где  $\omega$  — частота вращения барабана,  $R_b$  — его радиус.

По этому уравнению, задаваясь оптимальной скоростью скатывания и коэффициентом заполнения, определяют линейную скорость вращения обечайки барабана.

При подаче материала во вращающийся барабан происходит повышение его уровня в загрузочной части. Наклонная поверхность образуется не только в поперечном, но и в продольном сечении, за счет чего и происходит его перемещение вдоль оси. На разгрузочном конце материал расположен в поперечном сечении под углом естественного откоса в движении  $\beta$ , а в продольном сечении — под углом  $\beta - \alpha$  ( $\alpha$  — угол наклона барабана). Скорости скатывания в продольном и поперечном направлениях пропорциональны пути скатывания. Из геометрических соотношений

$$v_{\text{ск прод}}/v_{\text{ск}} = (1 - \cos \varphi/2)/2 \sin(\beta - \alpha) \sin \varphi/2. \quad (2.57)$$

Скорость перемещения вдоль оси барабана

$$v_{oc} = v_{ck} \text{ прод } \cos(\beta - \alpha) \quad (2.58)$$

или

$$v_{oc} = R\omega\psi(1 - \cos\varphi/2)/2\varphi(1 - \psi)\operatorname{tg}(\beta - \alpha). \quad (2.59)$$

Пропускная способность вращающегося барабана определяется осевой скоростью и сечением материала, обрубивающегося на разгрузочном конце:

$$Q = R\omega^3\psi(1 - \cos\varphi/2)(\varphi - \sin\varphi)/4\varphi(1 - \psi)\operatorname{tg}(\beta - \alpha). \quad (2.60)$$

Зависимость  $Q$  от коэффициента заполнения для барабанов различного диаметра при разной частоте их вращения приведена на рис. 2-36, из которого видна удовлетворительная сходимость расчетных и промышленных данных.

Зная производительность аппарата по гранулированному продукту и необходимое время пребывания его в контакте с газом, рассчитывают суммарный объем факелов газа, складывающийся из объема отдельных струй. Размер газового факела определяли, исходя из предположения, что поглощение газа твердыми частицами равномерно по высоте, а следовательно, и объем факела в слое убывает по высоте равномерно. Тогда объем элементарного сечения факела равен

$$dV_{\text{фак}} = (1 - y/H_p)\pi x^2 dy, \quad (2.61)$$

где  $V_{\text{фак}}$  — объем факела;  $x, y$  — текущие координаты по ширине и длине факела;  $H_p$  — высота слоя над соплом.

После интегрирования получим объем факела

$$V_{\text{фак}} = \pi H_p^2/6a, \quad (2.62)$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Анализ уравнения (2.62) показывает, что факел газа — это тело вращения кривой, описываемой уравнением

$$b_y = \sqrt{y/a}(1 - \sqrt{y/H_p}), \quad (2.63)$$

где  $b_y$  — полуширина газовой зоны.

Максимальная полуширина факела, равная  $b_{\text{макс}} = r/4$ , где  $r$  — радиус параболоида на высоте  $H_p$ , достигается при высоте слоя над соплом, равной  $H_p/4$ .

Образование факела такой формы происходит при соответствии расходов истекающего  $Q_0$  и поглощаемого  $Q_n$  газа, т. е. при одновременном расширении струи за счет понижения давления на ее границах и свертывания струи за счет поглощения газа.

Материальный баланс по газу в элементарном сечении факела:

$$Q_0 = Q_n + Q_y, \quad (2.64)$$

где  $Q_0$  — расход газа из сопла;  $Q_n$  — количество поглощаемого газа;  $Q_y$  — расход газа в поперечном сечении факела.

В случае полного поглощения газа в слое высотой  $H_p$  справедливы соотношения: при  $y=0$   $Q_y=Q_0$ , при  $y=H_p$   $Q_y=0$ .

Рассмотрим элементарный объем зоны толщиной  $dy$ . Через него вдоль оси  $X$  проходит твердый материал в количестве  $dQ_{\text{тв}}$ , определяемом шириной зоны в этом сечении  $2b_y$ , плотностью потока движущегося материала  $\rho_n$  и скоростью движения твердой фазы  $v_y$ . Для сопла, размещаемого вблизи нейтральной линии слоя,  $v_y = v_{ck}$ . Тогда

$$dQ_{\text{тв}} = 2b_y \rho_n v_{ck} dy. \quad (2.65)$$

Интегрируя (2.65) в пределах от 0 до  $H_p$ , получим

$$Q_{тв} = (H_p r / 3) v_{ск} \rho_p. \quad (2.66)$$

Количество газа, поглощенного в элементарном объеме зоны, зависит от свойств реагирующих веществ:

$$Q_n = (Q_{тв} M_r / M_{тв}) (C_{к_0} - C_k), \quad (2.67)$$

где  $M_r / M_{тв}$  — соотношение молекулярных масс взаимодействующих веществ в газе и твердой фазе.

С учетом кинетики реакции

$$Q_n = \frac{H_p r}{3} v_{ск} \rho_p \frac{M_r}{M_{тв}} \left\{ C_{к_0} - \left[ \frac{C_{к_0} - (1-n) W_0 \tau}{C^n_{к_0}} \right]^{1/(1-n)} \right\}. \quad (2.68)$$

Принимая во внимание, что время пребывания материала в газовой зоне при однократном ее прохождении  $\tau_1 = V_{фак} \rho_p / Q_{тв}$ , имеем

$$Q_{п_1} = \frac{H_p^{1,5}}{3a^{0,5}} v_{ск} \rho_p \frac{M_r}{M_{тв}} \left\{ C_{к_0} - \left[ \frac{C_{к_0} - (1-n) W_0 \frac{\pi}{2v_{ск}} \left( \frac{H_p}{a} \right)^{0,5}}{C^n_{к_0}} \right]^{1/(1-n)} \right\}. \quad (2.69)$$

Как видно из (2.64) и граничных условий, зная параметры истечения газа из сопла, по уравнению (2.69) можно рассчитать его расход. При прохождении потока материала  $Q_{тв}$  через зону действия одного сопла с учетом коэффициента циркуляции во вращающемся барабане  $k_n = Q_{тв} / Q_{п_1}$  (где  $Q_{тв}$  и  $Q_{п_1}$  — потоки твердой фазы в поперечном и продольном сечениях барабана) расход газа рассчитывают по уравнению

$$Q_0 = k_n Q_{п_1}. \quad (2.70)$$

Для достижения заданной производительности зерна твердого материала должны пройти через  $N$  газовых зон, причем

$$N \geq Q_r / Q_0, \quad (2.71)$$

где  $Q_r$  — стехиометрическое количество поглощаемого газа.

Таким образом, по (2.69) и (2.71) рассчитывают расход газа и число сопел для реального процесса, используя данные разд. 5.2 для выбора коэффициента циркуляции и скорости скатывания материала в барабане.

Минимальный шаг между соплами равен  $2b_{\max}$  и выбирается с учетом необходимости нормального перемешивания твердого материала и проведения сопутствующего процесса, например гранулирования. Приняв величину шага между соплами и степень аммонизации в данной зоне (из расчета допустимого нагрева продукта), определяют ее длину. Размеры зоны охлаждения и конструкцию насадки, обеспечивающую равномерное ссыпание материала по сечению барабана при принятом режиме его вращения, рассчитывают по данным разд. 5.3.3. Коэффициент теплоотдачи при охлаждении гранул воздухом в таком аппарате принимают равным 800—850 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·град).

## 2.4. ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ И НАДЕЖНОСТЬ РЕАКТОРОВ

Как видно из описания реакторов, применяемых в технологии минеральных удобрений, конструкции их просты, поэтому эксплуатация этих аппаратов в неагрессивных средах не вызывает особых трудностей. Однако попадание на движущиеся части и

корпус приводов брызг, пыли, газов полупродуктов значительно снижает ресурс работы оборудования. Простои линии из-за отказа реакторов с перемешивающими устройствами составляют 2—3% времени простоев. Межремонтный пробег редуктора типа МПО-2—720—4320 ч, лопастной мешалки—2160—8640 ч, корпуса реактора—4320—17 280 ч. Переход на клиноременную передачу не упростил эксплуатацию приводов вследствие необходимости частой замены изношенных ремней. Наиболее перспективно создание герметичных редукторов с зубчатыми парами из прочного износостойкого материала.

Безмешальные аппараты еще более надежны. Основная причина отказов—коррозия. Свищи в корпусе—наиболее частая авария трубчатых реакторов, работающих при повышенных температурах. Коррозии подвержены главным образом участки, соприкасающиеся с кислой средой, в особенности сварочные швы, повороты трубопроводов. Для увеличения срока службы реакторы изготавливают из сталей типа 06ХН28МДТ, хастеллой.

Реакторы охлаждают через наружную рубашку или изолируют реакционную зону от зоны ввода кислоты нетеплопроводящим материалом, понижая тем самым температуру стенок на входе кислоты. Коррозионное воздействие среды снижают также, улучшая контакт реагентов, чем достигается более высокий pH в реакционной зоне. Создание оптимальных гидродинамических условий и поддержание стабильного технологического режима ведут к снижению коррозии.

В процессе аммонизации ЭФК на внутренних стенках реактора образуется твердый осадок, в состав которого входит кристаллический гептаоксидифосфат (пирофосфат) аммония, железа, алюминия, совершенно нерастворимый в кислоте. Вначале его роль положительна—защита стенки реактора от коррозии. Затем, в особенности в трубчатых реакторах, из-за сужения сечения, возрастает сопротивление, падает производительность, ухудшается теплообмен, изменяются условия диспергирования пульпы на выходе из реактора, что влияет уже и на работу смежных аппаратов.

Одной из причин инкрустаций являются местные перегревы поверхности, ее шероховатость вследствие коррозии. Для уменьшения солеотложения рекомендуется применение кислот с малым содержанием нерастворимых примесей, изготовление распределителя аммиака из нетеплопроводных, коррозионностойких материалов (графит, фторопласт). Образующийся осадок удаляют обстукиванием, прогревом реактора до вишнево-красного цвета ацетиленовой горелкой, выплавлением путем сжигания в реакторе природного газа.

В реакторах для переработки соединений, содержащих сульфат кальция (производство ЭФК, суперфосфатов, нитрофоски) выпадает осадок, цементирующийся со временем в монолит. Это

явление предотвращают установкой мешалок, обеспечивающих движение взвеси и отсутствие застойных зон. Абразивный износ снижают гуммированием мешалок и корпусов реакторов.

Наибольшее число остановок реакторов происходит из-за нарушений технологического режима — по причине вспенивания. Кроме того, пенообразование в пульпах приводит к потерям сырья, поскольку тонкодисперсные порошки, оседая на пене, не смачиваются и выносятся в систему аспирации. Для предотвращения образования пены используют химические вещества, механические и пневматические устройства. Унос с поверхности пены предотвращают предварительным смешением порошка сырья с жидкостью в простейшем устройстве.

Смеситель представляет собой усеченный конус, нижняя часть которого переходит в цилиндрический патрубок. На верхней, широкой части конуса установлен коллектор кислоты, от которого отходят четыре патрубка, заканчивающиеся соплами, направленными под углом к образующей конуса. По центру конуса установлен патрубок, нижний обрез которого расположен несколько ниже жидкостных сопел. Кислота, подаваемая из сопел со скоростью 10—15 м/с, растекается пленкой по конусу, завихряется у выходного патрубка и смешивается с порошковидным компонентом, поступающим по центральной трубе. Время пребывания в смесителе — около 2 с.

Качество смешения зависит от угла раскрытия конуса, расположения патрубков подачи кислоты, производительности и размера выходного патрубка. Экспериментально показано [99], что оптимальный угол раскрытия конуса 30—60°. При увеличении угла до 60° под патрубком сыпучего материала устанавливают конический отражатель, отбрасывающий порошок на стенки смесителя. Производительность смесителя примерно пропорциональна сечению выходного патрубка. При смешении фосфорной кислоты и фосфорита производительность 20 т/ч достигается при диаметре патрубка 50 мм, а 50 т/ч — при 75 мм.

Статический смеситель наряду с простотой конструкции и эксплуатации имеет ряд недостатков. Наиболее серьезным из них является чувствительность к колебаниям нагрузки. При уменьшении на 10—15% расчетного расхода, соответствующего сечению патрубка, качество смешения резко ухудшается. В таких случаях рекомендуется в патрубке устанавливать перегородку (например, в виде уголка), интенсифицирующую перемешивание и допускающую снижение нагрузки до 50%.

При установке статического смесителя перед реактором с интенсивным перемешиванием, например в поточной схеме производства двойного суперфосфата, при малых нагрузках рекомендуется работать в режиме истечения жидкости в форме капсулы. Фосфорит проходит выходной патрубок, не смачиваясь, а с кислотой смешивается в капсуле, что предотвращает его оседание в реакторе на поверхности пульпы. Нужный режим истечения при изменении производительности достигается за счет поворота подающих жидкость сопел [100].

Аммонизаторы гранул конструктивно не отличаются от грануляторов, поэтому особенности их работы будут освещены в гл. 5.



## ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

Для разделения суспензий в производстве минеральных удобрений широкое распространение нашли процессы отстаивания и фильтрования, что обусловлено физико-механическими и гидравлическими свойствами разделяемых суспензий. В меньшей мере используют процессы разделения в гидроциклонах.

## 3.1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ

Суспензии, которые подвергаются разделению в различных производствах минеральных удобрений, — это, как правило, неоднородные системы с различной концентрацией твердых частиц. Жидкая фаза суспензий чаще всего представляет собой растворы минеральных кислот с высоким содержанием растворенных солей, реже — это водные суспензии. Твердая фаза — частицы или агрегаты частиц, чаще неправильной формы. В суспензиях фосфогипса, например, твердая фаза может быть представлена кристаллами преимущественно моноклинной системы в пластинчатой, столбчатой, игольчатой и волокнистой формах.

В процессе разделения суспензий могут наблюдаться побочные эффекты (забивка пор фильтровальных перегородок, инкрустация коммуникаций и основного оборудования), являющиеся следствием изменения температурных и концентрационных условий разделения. Эти эффекты влияют на производительность оборудования. Поэтому при выборе и расчете оборудования для разделения суспензий в производстве минеральных удобрений необходимо учитывать нестабильность свойств разделяемых суспензий. Некоторые свойства разделяемых суспензий проиллюстрированы ниже на примере свойств водных суспензий фосфогипса.

Как водные, так и фосфорнокислые суспензии фосфогипса используются в производстве экстракционной фосфорной кислоты, поэтому знание таких характеристик суспензий, как вязкость, плотность, скорость осаждения и др., имеет важное значение для расчета процессов разделения и систем гидротранспорта суспензий.

Анализ свойств и седиментации водных суспензий фосфогипса, полученного в процессе серноокислотного разложения апатитового концентрата [101], позволил установить некоторые расчетные характеристики, необходимые для проектирования систем гидроудаления и отстаивания.

Концентрация фосфогипса в суспензиях определяется по соотношениям

$$C_n = 100/(n_n + 1) [\% \text{ (масс.)}]; \quad C_o = 100/(n_o + 1) [\% \text{ (об.)}], \quad (3.1)$$

где  $n_m$  и  $n_o$  — соответственно массовые и объемные соотношения жидкости и фосфогипса в суспензии,

Плотность суспензии

$$\rho_c = 100\rho_f\rho_j/[C_m\rho_j + \rho_f(100 - C_m)], \quad (3.2)$$

где  $\rho_f$  и  $\rho_j$  — плотность фосфогипса и жидкости.

При условии, что для водных суспензий можно принять  $\rho_j = 1$ , формула (3.2) принимает следующий вид:

$$\rho_c = 100\rho_f/[C_m + (100 - C_m)\rho_f]. \quad (3.2a)$$

Объемная доля твердой фазы

$$\varphi = 1/(n_o + 1). \quad (3.3)$$

Для приготовления необходимого количества суспензии  $Q_c$  следует взять сухого фосфогипса

$$Q_\phi = Q_c \cdot 1/(n_m + 1) \quad (3.4)$$

и воды

$$Q_v = Q_c n_m / (n_m + 1). \quad (3.5)$$

Количество фосфогипса  $Q_\phi'$  влажностью  $W_{св}$ , очевидно, равно

$$Q_\phi' = Q_\phi \cdot 100 / (100 - W_{св}). \quad (3.6)$$

Количество воды для приготовления суспензии  $Q_c$

$$Q'_v = Q_v - Q_\phi' (W_{св} / 100). \quad (3.7)$$

Некоторые параметры водных суспензий фосфогипса (индекс') и фосфополугидрата (индекс''), рассчитанные по формулам (3.1)–(3.7), приведены ниже:

$n'_m$	$C'_m, \%$	$n''_o$	$C''_o, \%$	$\rho'_c$	$n''_o$	$C''_o, \%$	$\rho''_c$
1	50,0	2,2	31,25	1,37	2,6	27,77	1,45
2	33,3	4,4	18,52	1,22	5,2	16,13	1,26
3	25,0	6,6	13,16	1,15	7,8	11,36	1,18
4	20,0	8,8	10,20	1,12	10,4	8,77	1,14
5	16,6	11,0	8,33	1,10	13,0	7,14	1,11
6	14,6	13,2	7,04	1,09	15,6	6,02	1,10
8	11,1	17,6	5,38	1,06	20,8	4,58	1,07
10	9,0	22,0	4,34	1,05	26,0	3,70	1,06

Результаты определения вязкости суспензий фосфогипса, полученные на вискозиметре ВЗ-4 [101], приведены на рис. 3-1. Как видно из рисунка, в области концентраций твердой фазы в суспензиях  $C_m = 0-25\%$  изменение вязкости практически пропорционально изменению  $C_m$ . При больших концентрациях твердой фазы суспензия структурируется, и ее вязкость резко увеличивается. Для условий гидротранспорта фосфогипса рекомендует-

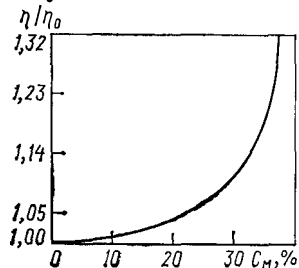


РИС. 3-1. Зависимость вязкости водных суспензий фосфогипса  $\eta/\eta_0$  от концентрации твердых частиц  $C_m$

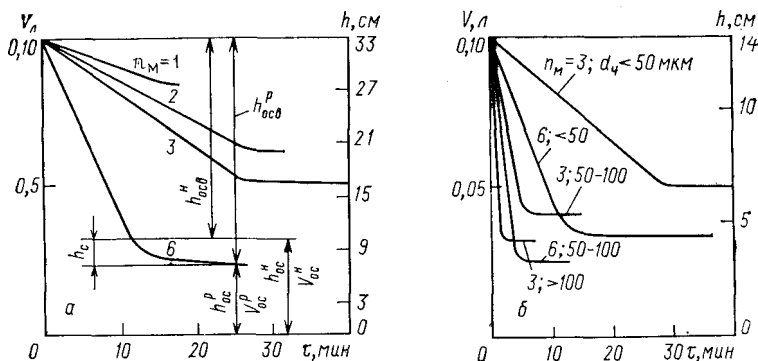


РИС. 3-2. Зависимость седиментационного объема суспензий  $V$  и высоты осадка  $h$  от времени  $\tau$ :

$a$  — при различной величине Ж : Т =  $n_m$ ;  $b$  — при различных  $n_m$  и  $d_y$

ся готовить суспензию с концентрацией твердого не более 20—25 % (масс.), или при  $n_m \geq 3$ —4.

Изучение скорости стесненного осаждения фосфогипса в водной среде проведено при  $t = 20^\circ\text{C}$  и  $n_m = 1$ —8 [101]. Изменение седиментационного объема суспензии  $V$ , или сдвига границы раздела между осадком и осветленной жидкостью, в зависимости от времени представлено на рис. 3-2 и 3-3.

На рис. 3-2 графически изображены основные стадии процесса осаждения фосфогипса в водных суспензиях; индексы «н», «р», «осв», «ос» означают соответственно «неравновесное», «равновесное» состояния осадка, «осветленную» жидкость над осадком и «осадок». На рис. 3-2, б представлены зависимости  $V = f(\tau)$  для суспензий фосфогипса различного фракционного состава. Как и следовало ожидать, при одном и том же значении  $n_m$  скорость осаждения растет с увеличением размера частиц фосфогипса. На рис. 3-3 приведены зависимости  $V = f(\tau)$  для суспензий фосфополугидрата различной концентрации.

Общей особенностью осаждения фосфогипса в водных суспензиях можно считать тот факт, что для начального периода осаждения характерен обратно пропорциональный характер зависимости  $V$  от времени  $\tau$ , причем с увеличением концентрации твердой фазы в суспензии скорость осветления уменьшается.

На рис. 3-4 представлена зависимость начальной скорости осаждения фосфогипса  $v_n$  от  $n_m$ , которая позволяет определить  $v_n$  при любой концентрации твердой фазы в суспензии.

Исследования водных суспензий фосфогипса показали, что рН среды не оказывает существенного влияния на скорость осаждения и равновесный седиментационный объем [101].

На фильтрующие свойства фосфорнокислых суспензий помимо качества кристаллов сульфата кальция влияют: отношение жидкость — твердое (Ж : Т) в пульпе, вязкость жидкой фазы пульпы, толщина слоя образующегося осадка и разрежение.

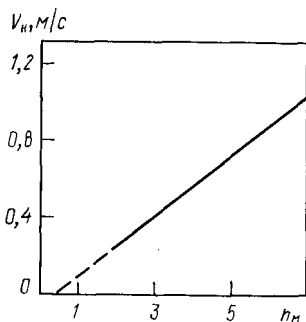
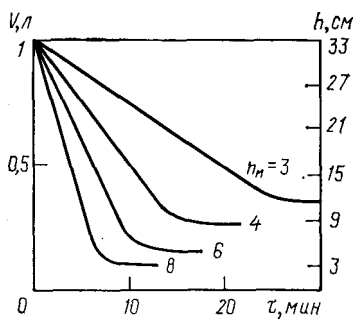


РИС. 3-3. Зависимость седиментационного объема суспензии  $V$  и высоты осадка  $h$  от времени  $\tau$  при различных  $n_m$

РИС. 3-4. Зависимость начальной скорости осадения  $v_n$  от  $n_m$

Установлено, что с повышением концентрации твердой фазы в пульпе время фильтрования возрастает [102]. Для дигидратного процесса получения ЭФК рекомендуется соотношение Ж:Т поддерживать в пределах 2,4—2,8. Интенсивность нагрузки существенно не влияет на показатели фильтрования.

При повышении температуры пульпы и уменьшении концентраций  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы ее вязкость уменьшается и скорость фильтрования возрастает.

Поскольку осадок фосфогипса в обычных технологических условиях можно отнести к несжимаемым осадкам [103, 104], повышение разрежения при фильтровании увеличивает скорость этого процесса.

Скорость фильтрования фосфорнокислых суспензий, естественно, убывает с увеличением толщины осадка. Оптимальная толщина осадка 20—40 мм. Осадок должен иметь равномерную толщину, иначе жидкая фаза проходит через более тонкую часть так называемого пирога. Изменение толщины осадка и величины вакуума приводит к существенным изменениям в работе фильтра. Установлено, что с увеличением вакуума от 40 до 80 кПа при одновременном уменьшении толщины осадка от 60 до 20 мм, скорость фильтрации увеличивается с 1,5 до 7,2 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

Общеизвестно, что большим количеством воды можно лучше промыть осадок. Расход свежей воды в процессе получения ЭФК определяется из материального баланса системы реактор — фильтр для условий получения фосфорной кислоты заданной концентрации. Исходя из этого, в производстве ЭФК более целесообразно использовать серную кислоту большей концентрации, т. е. меньше вводить воды в систему с исходными реагентами. Тогда при заданной концентрации продукционной кислоты можно на промывку осадка подавать больше воды.

Анализ процесса отмывки осадка фосфогипса показал [105], что слой осадка неоднороден: в нем образуются крупные каналы, быстро промываемые простым вытеснением маточного раствора, и относительно мелкие капилляры, из которых  $P_2O_5$  вымывается медленно. На всех стадиях отмывки фосфогипса на наливных вакуум-фильтрах установлена большая концентрация  $P_2O_5$  в капиллярах и меньшая — в проточных каналах.

Важное значение имеет скорость движения рабочего органа фильтра. Чем быстрее вращается, например, карусельный вакуум-фильтр, тем большая производительность может быть достигнута.

В последние годы появились карусельные фильтры площадью 160 м<sup>2</sup>, которые делают один оборот менее чем за 4 мин. Однако при чрезмерном увеличении частоты вращения снижается толщина осадка, появляются трещины, осадок стремится отделиться от стенок, образуются каналы, через которые проходит часть жидкости и воздуха, что приводит к уменьшению потока жидкости через основной слой осадка и снижению перепада давлений на разделяющей перегородке. Кроме того, с повышением частоты вращения через единицу объема осадка проходит меньшее количество промывного раствора в более короткий промежуток времени. Все, вместе взятое, приводит к ухудшению условий промывки.

Сформулированы ([105] следующие основные концепции проектирования и оптимизации системы разделения фосфорнокислых суспензий в производстве ЭФК: 1) определение рабочей поверхности и частоты вращения фильтра; 2) выбор схемы отмывки и размеров зон для всех стадий; 3) нахождение оптимальных температур суспензии и промывной воды.

Для оптимизации процесса фильтрования необходимо иметь математическое описание физических процессов, протекающих при разделении суспензий.

## 3.2. ОСАЖДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ПОЛЕ СИЛ ТЯЖЕСТИ

Характер осаждения твердых частиц в жидкой среде определяется в общем случае условиями их обтекания, а также зависит от реологических свойств системы.

В общем случае сила сопротивления потока жидкости, движущегося относительно твердой частицы, выражается уравнением вида [106]:

$$F = C(\rho v_0^2/2)f, \quad (3.8)$$

где  $C$  — коэффициент пропорциональности, или коэффициент сопротивления;  $\rho$  — плотность среды;  $v_0$  — скорость среды;  $f$  — площадь проекции частицы на плоскость, перпендикулярную к направлению ее движения.

Уравнение (3.8) связывает перепад давления, преодолеваемый частицей ( $F/f$ ), и долю кинетической энергии, затрачиваемую на сопротивление движению.

Полная сила сопротивления  $F$  может быть представлена суммой сил лобового сопротивления ( $F_{л.с}$ ) и сопротивления трению ( $F_{тр}$ ), т. е.

$$F = F_{л.с} + F_{тр}. \quad (3.9)$$

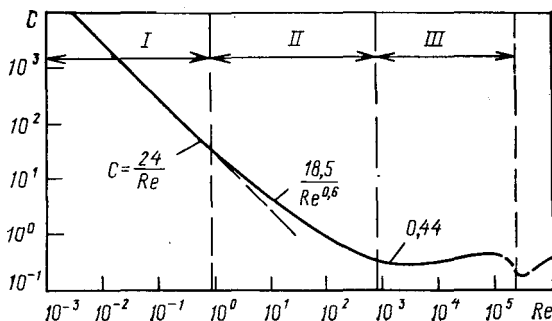


РИС. 3-5. Зависимость коэффициента сопротивления среды  $C$  от числа Рейнольдса  $Re$ :

*I* — область, соответствующая закону Стокса; *II* — промежуточная область; *III* — область, соответствующая закону Ньютона

По аналогии общий коэффициент сопротивления  $C$  также может быть выражен суммой коэффициентов: лобового сопротивления, или коэффициента формы ( $C_{л.с}$ ), и коэффициента трения ( $C_{тр}$ ), т. е.

$$C = C_{л.с} + C_{тр} \quad (3.10)$$

При ламинарном течении частица плавно обтекается потоком жидкости, и энергия расходуется только на преодоление трения. При турбулентном течении, т. е. с увеличением скорости ( $v_0$ ) все большую роль приобретает лобовое сопротивление, зависящее от формы поверхности частицы. При достижении некоторого значения числа  $Re$  сопротивлением трения можно полностью пренебречь, так как основная энергия потока будет расходоваться на преодоление лобового сопротивления.

Закон сопротивления при осаждении шарообразной частицы может быть представлен в виде ряда [106]:

$$C = 24/Re(1 + 3/16Re - 19/1280Re^2 + \dots) \quad (3.11)$$

На рис. 3-5 изображена графическая зависимость коэффициента сопротивления среды от режима обтекания шарообразных частиц.

В области течений ( $Re < 1$ ) действие силы сопротивления подчиняется закону Стокса, и коэффициент сопротивления рассчитывается по уравнению  $C = 24/Re$ . Промежуточный режим обтекания ( $2 < Re < 5 \cdot 10^2$ ) характеризуется меньшей зависимостью коэффициента сопротивления от критерия  $Re$ :  $C = 18,5/Re^{0,6}$ . При значениях числа Рейнольдса  $Re > 5 \cdot 10^2$  наступает автомодельность (по значению  $Re$ ), и коэффициент сопротивления можно считать постоянным:  $C \approx 0,44$ .

Фактор формы для частиц неправильной формы определяется как отношение поверхности шара  $f_{ш}$ , имеющего такой же объем, как и реальная частица, к поверхности частицы  $f$ :

$$\psi = f_{ш}/f \quad (3.12)$$

Коэффициент сопротивления для частиц несферической формы

$$C = A/Re \quad [\text{где } A = f(\psi)] \quad (3.13)$$

Для условий ламинарного обтекания несферических частиц может быть использовано эмпирическое уравнение

$$A = 24/0,843 \lg(\psi/0,065) \quad (3.14)$$

Для условий турбулентного обтекания коэффициент сопротивления зависит только от фактора формы:

$$C = 5,31 - 4,88\psi. \quad (3.15)$$

При осаждении мелкодисперсных твердых частиц в жидкой среде важной характеристикой процесса является скорость осаждения.

В условиях ламинарного режима осаждения сила сопротивления среды ( $F$ ), действующая на частицу, определяется по закону Стокса:

$$F = 3\pi d_4 \mu v. \quad (3.16)$$

Тогда равновесие действующих на частицу сил сопротивления и инерции можно выразить как

$$mdv/dt = m(1 - \rho/\rho_{\text{тв}})g - 3\pi d_4 \mu v. \quad (3.17)$$

Выражая массу для шарообразных частиц через  $m = 1/6\pi d_4^3 \rho_{\text{тв}}$ , получим

$$dv/dt = [(\rho_{\text{тв}} - \rho)g/\rho_{\text{тв}}] - 18\mu v/d_4^2 \rho_{\text{тв}}. \quad (3.18)$$

Принимая  $dv/dt = 0$ , получим скорость осаждения одиночной сферической частицы:

$$v_{oc} = d_4^2 (\rho_{\text{тв}} - \rho)g/18\mu. \quad (3.19)$$

Ввиду того что для определения режима осаждения так или иначе необходимо знать значение числа  $Re$ , уравнение (3.19) для ламинарной области течения удобнее выразить следующим образом:

$$Re = 0,056Ag. \quad (3.20)$$

Область существования ламинарного режима осаждения одиночной частицы ограничивается условием  $Ag \leq 36$  [106]. Для переходной области осаждения, которая ограничивается изменением числа Архимеда в пределах  $36 < Ag < 8,3 \cdot 10^4$ , скорость осаждения рассчитывается как

$$Re = 0,156Ag^{0,715}. \quad (3.21)$$

В области действия условий автомодельности числа  $Re$  скорость осаждения можно рассчитать по уравнению

$$Re = 1,74Ag^{0,5}. \quad (3.22)$$

Интерполяционная зависимость, связывающая числа  $Re$  и  $Ag$  для всех областей обтекания одиночной частицы в условиях ее осаждения, имеет вид [107]:

$$Re = Ag/(18 + 0,61Ag^{0,5}). \quad (3.23)$$

При осаждении одиночных частиц неправильной формы в расчет вместо  $d_4$  необходимо вводить эквивалентный диаметр частиц

$$d_3 = \sqrt[3]{6V/\pi}. \quad (3.24)$$

где  $V$  — объем частицы.

Расчет скорости осаждения одиночной частицы неправильной формы производят следующим образом [106]. Вначале по рассчитанному  $d_3$  определяют значение числа  $Ag$ , затем по графику 3-б, а находят значение числа Лященко  $[Ly = Re^3/Ag = v_{oc}^3 \rho^2/\mu(\rho_{\text{тв}} - \rho)g]$ .

По известному значению  $Ly$  рассчитывают  $v_{oc}$  с учетом коэффициента формы  $\psi$ , найденного опытным путем (рис. 3-б, б):

$$v_{oc} = \psi \sqrt[3]{Ly \mu (\rho_{\text{тв}} - \rho)g/\rho^2}. \quad (3.25)$$



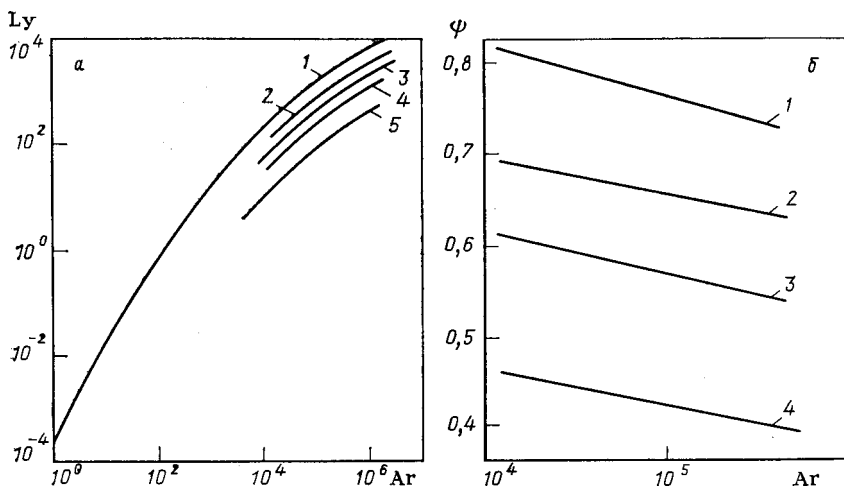


РИС. 3-6. Зависимости числа Лященко  $Ly$  и коэффициента формы  $\psi$  от числа Архимеда  $Ar$  для частиц различной формы:

$a$  — числа Лященко  $Ly$ : 1 — шарообразные частицы; 2 — округленные частицы; 3 — угловатые частицы; 4 — игольчатые частицы; 5 — пластинчатые частицы;  $б$  — коэффициента формы  $\psi$ : 1 — округленные частицы; 2 — угловатые частицы; 3 — игольчатые частицы; 4 — пластинчатые частицы

Скорость стесненного осаждения суспензии, состоящей из шарообразных частиц, можно рассчитать, вводя поправочный коэффициент в уравнение Стокса (3.19):

$$v_{oc} = [d_c^2 (\rho_{тв} - \rho) g / 18\mu] R. \quad (3.26)$$

Поправочный коэффициент  $R$  учитывает влияние концентрации суспензии и ее реологические свойства:

$$R = (\mu/\mu_a) \epsilon, \quad (3.27)$$

где  $\mu/\mu_a$  — отношение вязкости осветленной жидкости к эффективной вязкости суспензии;  $\epsilon$  — объемная доля осветленной жидкости в суспензии.

Опытные зависимости  $R$  и  $\mu/\mu_a$  от  $\epsilon$  приведены на рис. 3-7 [106].

При осаждении полидисперсных суспензий взаимодействие между жидкой и твердой фазами приобретает очень сложный характер [106], так как концентрация твердой фазы и скорость осаждения непрерывно изменяются по высоте слоя (рис. 3-8).

Экспериментальные кривые отстаивания обычно состоят из трех характерных зон:  $AB$  — свободного осаждения;  $BC$  — сжатия и уплотнения образовавшегося осадка;  $CD$  — замедленного уплотнения осадка (соответствует окончанию процесса сгущения).

В общем случае скорость осаждения полидисперсной суспензии можно определить, вводя следующие поправки в уравнение Стокса (3.19) [106]:

$$v_{oc} - v = d_c^2 SH / 18\mu_c C_i (1 - K_i), \quad (3.28)$$

где  $v$  — скорость окружающей частицу жидкости;  $S$  — сила взаимодействия жидкости и твердой фазы, отнесенная к единице объема суспензии;  $H$  — фактор взаимодействия, который определяется:

$$H = (3 - 2/3K_i^{1/3} + 2/3K_i^{5/3} - 3K_i^2) / (3 + 2K_i^{5/3}); \quad (3.29)$$

$C_i$  — средняя объемная концентрация твердой фазы в суспензии;  $K_i$  — эффективная концентрация.

Для суспензии, содержащей твердые частицы различных размеров, но одинаковой плотности, эффективная концентрация равна

$$K_i = \sum_{i=1}^n C_i = K \quad (3.30)$$

Силу взаимодействия твердой фазы с жидкостью в единице объема суспензии можно выразить как

$$S_i = -C_i(\rho_{\text{тв}} - \rho)(1 - K). \quad (3.31)$$

Осаждение твердых частиц при разделении суспензий в отстойниках проводится с целью сгущения твердой фазы и (или) осветления жидкости. Как правило, процесс осаждения протекает в несколько стадий: на рис. 3-9 изображены основные зоны осаждения в отстойнике непрерывного действия.

Для определения фактической скорости разделения суспензии обычно используют лабораторный эксперимент, суть которого заключается в наблюдении за осаждением предварительно перемешанной суспензии в градуированном стеклянном сосуде.

При нормальной эксплуатации промышленных отстойников непрерывного действия в верхней их части суспензия очень разбавлена, и осаждение идет быстро. У самого дна плотность и концентрация твердой фазы достигают максимальных значений. Таким образом, процесс осаждения лимитируется не верхним слоем, а слоем вблизи зоны уплотнения (см. рис. 3-9). Высота лимитирующего слоя  $h_y$  соответствует резкому изменению наклона кривой осаждения (рис. 3-10), построенной по данным лабораторного моделирования периодического процесса. Для суспензий, твердые частицы которых не расположены к агреги-

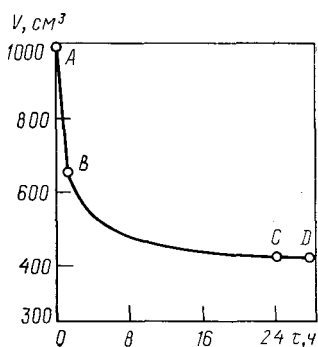
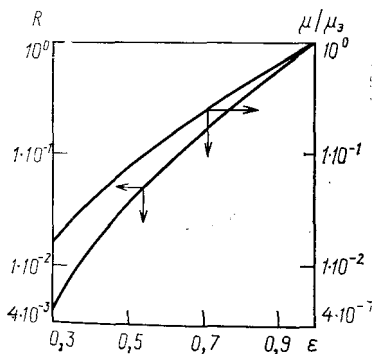


РИС. 3-7. Зависимость коэффициентов  $R$  и  $\mu/\mu_0$  от объемной доли осветленной жидкости в суспензии  $\epsilon$

РИС. 3-8. Характерная экспериментальная кривая скорости отстаивания суспензий [102]

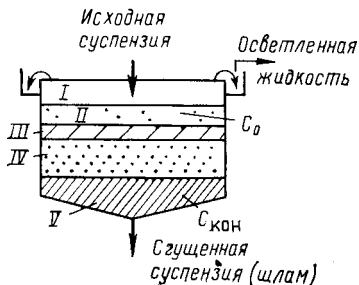


РИС. 3-9. Зоны осаждения в отстойнике непрерывного действия:

*I* — осветленная жидкость; *II* — исходная суспензия с равномерно распределенной твердой фазой; *III* — переходная зона; *IV* — суспензия с переменной концентрацией твердой фазы; *V* — уплотненная фаза (шлам)

рованию, эти данные можно использовать для расчета скорости осаждения.

При сгущении суспензий наблюдаются два основных режима осаждения: свободное и стесненное. Свободное осаждение характеризуется постоянством по высоте зоны осаждения концентрации твердой фазы. Стесненному (или консолидированному) режиму осаждения свойственна переменная концентрация твердой фазы с постепенным повышением у дна аппарата до концентрации, характеризующей зону уплотнения.

Разделение суспензии в отстойниках на жидкую и твердую фазы осуществляется путем преодоления гравитационными силами сил торможения (сопротивления) в зоне сгущения. Торможение твердых частиц стимулирует их сгущение в придонном слое: жидкая фаза при сгущении вытесняется в верхние слои суспензии. Поэтому высота зоны уплотнения не лимитирует процесс отстаивания. Для повышения скорости разделения суспензий в отстойнике можно использовать следующие приемы: увеличение размера оседающих частиц (проведением коагуляции, флокуляции); повышение скорости осаждения (нагрев суспензии); увеличение площади осаждения; увеличение средней плотности суспензии (добавка утяжелителей).

В отстойниках новых конструкций увеличение площади осаждения на единицу объема разделяемой суспензии достигается не только за счет увеличения диаметра аппарата, но и применением специальных наклонных пластин вокруг питающего патрубка.

Для расчета отстойников применяется много методов [108], которые, однако, дают значительные расхождения при определении площади отстойника  $F_{ос}$ . И это неудивительно, так как все известные методы расчета базируются на данных экспериментов и имеют достаточно узкие области применения.

Наиболее широкое распространение получил следующий метод расчета отстойников [106].

1. Экспериментальное определение зависимости  $h_{ос} = f(\tau)$ . Конечную концентрацию твердой фазы в шламе рассчитывают из зависимости

$$h_0 C_0 = h_{кон} C_{кон}, \quad (3.32)$$

где  $h_0$  и  $h_{кон}$  — начальная и конечная высоты слоя суспензии, м;  $C_0$  и  $C_{кон}$  — начальная концентрация твердой фазы в суспензии и конечная концентрация твердой фазы в шламе, кг/м<sup>3</sup>.

Среднее значение концентрации твердой фазы в шламе за время осаждения рассчитывают по соотношению

$$\bar{C} = C_0 h_0 (\tau_1/h_1 + \tau_2/h_2 + \dots + \tau_n/h_n) / \tau_{\text{кон}} \quad (3.33)$$

Здесь  $\tau_1, \dots, \tau_n$  — промежутки времени наблюдения за границей раздела суспензии, причем  $\tau_n$  определяется достижением такой скорости осаждения, при которой граница раздела суспензии — осадок опускается менее чем на 1 мм за 3 ч;  $\tau_{\text{кон}}$  — время опыта.

Концентрацию твердой фазы в начале зоны уплотнения суспензии  $C_y$  — момент перехода кривой  $h=f(\tau)$  в прямую — находят из уравнения

$$h_y C_y = h_0 C_0, \quad (3.34)$$

где  $h_y$  — высота слоя, при котором начинается уплотнение осадка (рис. 3.10).

2. Экспериментальное определение скорости осаждения  $v_{\text{ос}}$  в лимитирующей зоне, соответствующей  $h_y$ .

3. Расчет удельной (на 1 кг твердой фазы) площади отстойника  $F_{\text{уд}}$  (м<sup>2</sup>·ч/кг):

$$F_{\text{уд}} = C_y / 2 v_{\text{ос}} C^2, \quad (3.35)$$

где  $v_{\text{ос}} C^2$  — величина, постоянная для суспензий, не склонных к сегрегации.

4. Расчет площади отстойника. Площадь отстойника для условий стесненного осаждения твердой фазы, а также с учетом того, что осветленная жидкость не содержит твердой фазы, рассчитывают по формуле [106]

$$F_{\text{ос}} = 1,33 G_c (1 - x_0/x_{\text{кон}}) / (\rho_j v_{\text{ос}} = V_j/v_{\text{ос}}), \quad (3.36)$$

где 1,33 — поправочный коэффициент;  $G_c$  — массовый расход суспензии;  $x_0$ ,  $x_{\text{кон}}$  — концентрация твердой фазы в исходной суспензии и осадке;  $V_j$  — объемный расход осветленной жидкости.

Объем осветленной жидкости можно также выразить соотношением

$$V_j = h F_{\text{ос}} / \tau, \quad (3.37)$$

где  $h$  — высота слоя осветленной жидкости;  $\tau$  — время разделения.

Ввиду того что  $h$  есть не что иное, как длина пути частиц, осаждающихся со скоростью  $v_{\text{ос}}$  за промежутки времени  $\tau$ , то

$$V_j = v_{\text{ос}} \tau F_{\text{ос}} / \tau = v_{\text{ос}} F_{\text{ос}},$$

т. е. следует, что производительность отстойника в явном виде не зависит от его высоты.

Более важное значение, чем высота, для отстойника имеет время пребывания в нем частиц твердой фазы.

5. Определение высоты отстойника. Общая высота отстойника включает в себя [109] высоту зоны питания (0,6 м), зоны осветления (0,3—1,8 м), промежуточной зоны (0,6 м), зоны уплотнения (0,5—1,5 м). При этом высота конического днища не превышает 0,3—0,6 м.

### 3.3. ОСАЖДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ

Для разделения суспензий под действием центробежной силы применяют гидроциклоны. В гидроциклоне (как и в сухом циклоне) существуют два вращающихся потока: внешний и внутренний (рис. 3-11). Внешний поток вращается вблизи стенок конической части аппарата и направлен к нижнему выходному

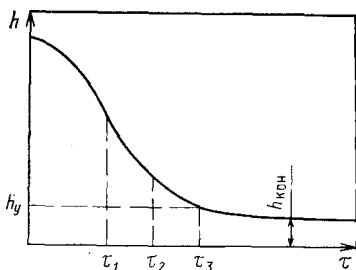


РИС. 3-10. Изменение высоты границы раздела суспензии  $h$  во времени  $t$

отверстия; он выносит из аппарата наиболее крупные и плотные частицы твердой фазы. Внутренний поток, имеющий цилиндрическую форму, вращается вокруг центральной оси гидроциклона и направлен к верхнему сливному патрубку; он выносит из аппарата тонкодисперсные частицы. Для нормальной работы гидроциклона важным является отношение диаметров верхнего (сливного)  $d_v$  и нижнего (шламового)  $d_n$  патрубков. Обычно это отношение выдерживают в диапазоне  $d_v/d_n = 1,33—1,66$  [106]. Высота цилиндрической части корпуса гидроциклона примерно равна его диаметру. Диаметр выбирают в пределах 10—700 мм, а угол конусности  $\alpha$  — в пределах 10—20°.

Изучению процесса разделения суспензий в гидроциклонах посвящено много работ, например [110—112].

Скорость потока суспензии в гидроциклоне можно представить следующими составляющими: скоростью жидкой фазы  $v$ , радиальной  $v_r$  и осевой  $v_z$ , значения которых являются функцией давления в аппарате  $p$ , расстояния от центра гидроциклона  $r$  и высоты  $z$ :

$$v_r, v_z = f(P, r, z). \quad (3.38)$$

При этом установлено, что

$$vr^n = \text{const}, \quad (3.39)$$

где  $n$  — коэффициент, зависящий от геометрии гидроциклона, может изменяться от  $-1$  до  $+1$  (рис. 3-12); на практике обычно принимают  $n = 0,3—0,9$ .

Движение твердой частицы в гидроциклоне описывается по аналогии с движением частицы в обычном циклоне для обеспыливания [106] с обяза-

тельным учетом действия архимедовых сил:  $G_A = m_{ж}g$  и  $\bar{G}_A' = m_{ж}v^2/r$ .

Важной характеристикой процесса разделения в гидроциклоне является граничный размер частиц твердой фазы, отделяющихся в аппарате. Размер  $d_{ч.гр}$  зависит не только от физических свойств твердой и жидкой фаз, но и от конструктивных параметров гидроциклона, определяющих гидродинамическую структуру потока.

На практике для расчета  $d_{ч.гр}$  используют уравнения, полученные А. И. Поваровым [110]. Так, для суспензий с небольшим содержанием твердой фазы  $x < 10\%$  (масс.) можно определить

$$d_{ч.гр} = 4,6 \cdot 10^{-2} \sqrt{D_a d_{\mu} \lg(\alpha/2) / d_0 P_0^{0,5} \alpha^{0,6} k_D k_{\alpha} (\rho_{тв} - \rho)}, \quad (3.40)$$

где  $D_a$  — диаметр гидроциклона, см;  $d_v$  — диаметр сливного патрубка, см;  $\mu$  — вязкость суспензии, Па·с;  $\alpha$  — угол, град;  $d_0$  — диаметр питающей насадки, см;  $P_0$  — давление на входе в аппарат, см. вод. ст;  $k_D$  и  $k_{\alpha}$  — коэффициенты, учитывающие влияние диаметра и угла конусности гидроциклона, соответственно;  $\rho_{тв}$ ,  $\rho$  — плотность твердой и жидкой фаз соответственно, г/см<sup>3</sup>.

При разделении плотных суспензий с большим содержанием твердой фазы [ $x > 10\%$  (масс.)] можно применять уравнение

$$d_{ч.гр} = 1,5 \sqrt{d_v D_a x / d_n k_D P_0^{0,5} (\rho_{тв} - \rho)}, \quad (3.41)$$

Производительность гидроциклона  $V_0$  (в л/мин) можно определить по следующей эмпирической формуле [110]:

$$V_0 = 5,0 k_D k_\alpha d_0 d_n \sqrt{g P_0}, \quad (3.42)$$

где  $k_D = 0,8 + [1,2 / (1 + 0,1 D)]$ ;  $k_\alpha = 0,79 + \{0,044 / [0,0379 + \operatorname{tg}(\alpha/2)]\}$ ;  $g$  — ускорение свободного падения;  $P_0$  — давление на входе в гидроциклон.

Уравнение (3.42) может быть представлено в более простом виде:

$$V_0 = 28,5 d_0 d_n \sqrt{P_0 / \alpha^{0,2}}. \quad (3.43)$$

Процесс разделения в гидроциклоне описывается с помощью так называемого критерия циклонного процесса  $C_\Pi$  [113, 114]:

$$C_\Pi = l^3 / v_c^2 [(\rho_{\text{тв}} - \rho) / \rho] v^2 / r. \quad (3.44)$$

Параметр  $C_\Pi$  представляет собой модифицированное число Архимеда ( $Ar$ ), в котором ускорение свободного падения  $g$  заменено центробежным ускорением  $v^2/r$ , т. е.  $C_\Pi = Ar_\Pi$  (здесь  $v = v_\varphi$  — тангенциальная составляющая скорости потока суспензии).

В некоторых работах [114] указывается также на необходимость более детального изучения распределения вертикальной и радиальной составляющих скорости жидкой фазы, влияния турбулентных пульсаций скорости потока на процесс разделения суспензий в гидроциклонах. Изучение распределения скорости турбулентного потока жидкости в гидроциклоне показывает, что она резко возрастает у стенки аппарата.

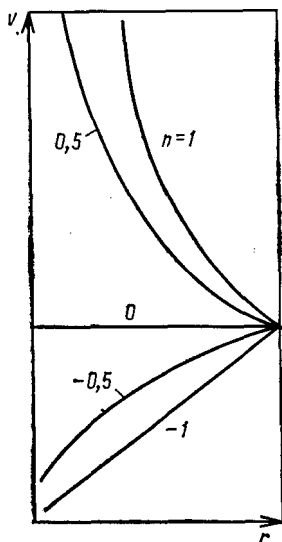
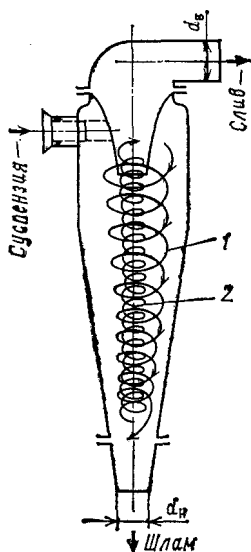


РИС. 3-11. Схема работы гидроциклона (1, 2 — внешний и внутренний вращающиеся потоки)

РИС. 3-12. Зависимость скорости  $v$  потока в гидроциклоне от расстояний  $r$  до его центра при условии  $v r^n = \text{const}$  и различном  $n$

### 3.4. ФИЛЬТРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ

В основе теории фильтрования суспензий лежит эмпирический закон Дарси, согласно которому скорость фильтрования прямо пропорциональна разности давлений и обратно пропорциональна общему сопротивлению осадка и фильтрующей перегородки.

В дифференциальной форме закон Дарси выражается следующим уравнением:

$$dV/Sd\tau = \Delta P / \mu (R_{oc} + R_{ф.п}), \quad (3.45)$$

где  $V$  — объем фильтрата,  $m^3$ ;  $S$  — поверхность фильтрации,  $m^2$ ;  $\tau$  — продолжительность фильтрования,  $s$ ;  $\Delta P$  — перепад давлений при фильтровании,  $Pa$ ;  $\mu$  — вязкость фильтрата,  $Pa \cdot s$ ;  $R_{ф.п}$ ,  $R_{oc}$  — сопротивление фильтровальной перегородки и слоя осадка соответственно,  $m^{-1}$ .

Если обозначить отношение объемов осадка и фильтрата через  $x_0$ , то сопротивление слоя осадка можно выразить как

$$R_{oc} = r_0 h_{oc} = r_0 x_0 V / S, \quad (3.46)$$

тогда основное дифференциальное уравнение фильтрования с образованием несжимаемого осадка на несжимаемой перегородке примет вид:

$$dV/Sd\tau = \Delta P / \mu (r_0 x_0 V / S + R_{ф.п}). \quad (3.47)$$

Единственным параметром уравнения (3.47), характеризующим свойства осадка, является  $r_0$  (в  $m^{-2}$ ) — удельное объемное сопротивление осадка (сопротивление, оказываемое потоку фильтрата равномерным слоем осадка толщиной 1 м).

Для несжимаемых осадков и перегородок в уравнении (3.47) величины  $r_0$ ,  $x_0$  и  $R_{ф.п}$  постоянны и не зависят от  $\Delta P$ . Удельное сопротивление осадков с размером частиц 1—100 мкм необходимо определять экспериментально. Для осадка с размером частиц порядка 1 мм величину  $r_0$  можно рассчитать, пользуясь выражением [115]:

$$r_0 = 150(1 - \epsilon)^2 / \psi^2 \epsilon^3 d^2, \quad (3.48)$$

где  $\epsilon = V_{пор} / V_{oc}$  — порозность осадка;  $\psi$  — фактор формы частиц, определяемый по уравнению (3.12);  $d = 6(1 - \epsilon) / a\psi$  — диаметр шара, имеющего тот же объем, что и частица ( $a$  — удельная поверхность — поверхность частиц, находящихся в единице объема, занятого слоем,  $m^2/m^3$ ).

Подставляя выражения для  $\epsilon$  и  $d$ , получим:

$$r_0 = 150(1 - V_{пор} / V_{oc})^2 / \psi^2 (V_{пор} / V_{oc})^3 [6(1 - V_{пор} / V_{oc}) / a\psi]^2. \quad (3.49)$$

Уравнения (3.48) и (3.49) и подобные им [116] справедливы лишь при определенных условиях для идеально несжимаемых осадков и поэтому не получили практического применения.

Рассмотрим конкретный случай решения уравнения (3.47). Интегрируя его при  $\Delta P = \text{const}$ , получим

$$V^2 + 2R_{ф.п} S / r_0 x_0 = 2(\Delta P S^2 / \mu r_0 x_0) \tau. \quad (3.50)$$

Обозначив далее выход фильтрата с 1  $m^2$  поверхности через  $q = V/S$  и проведя элементарные преобразования, получим:

$$\tau / q = Mq + N, \quad (3.51)$$

где  $M = \text{tg } \alpha = \mu r_0 x_0 / 2\Delta P$ ;  $N = \mu R_{ф.п} / \Delta P$ .

В координатах ( $q$ ,  $\tau/q$ ) график уравнения (3.51) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $M$ , а отрезок, отсекаемый



на оси ординат, —  $N$  (рис. 3-13). Следовательно, при проведении лабораторных исследований можно, фиксируя в разные моменты времени объемы фильтратов, определить реальное сопротивление осадка и фильтровальной перегородки.

Величина  $x_0$  определяется из равенства

$$x_0 = h_{oc} S / V_k, \quad (3.52)$$

где  $h_{oc}$  — высота слоя осадка;  $V_k$  — объем фильтрата, собранного в конце процесса фильтрования.

Необходимость измерения толщины осадков при определении их объемного или массового удельных сопротивлений приводит к большой погрешности, составляющей 15—25%. Поэтому предложено [117] сопротивление фильтрованию относить к единице объема фильтрата, так как погрешность его определения в 2—3 раза меньше.

Экспериментальные данные по фильтрованию суспензий фосфогипса свидетельствуют о том, что удельное сопротивление осадка может изменяться с увеличением объема фильтрата, а также при изменении концентрации суспензии [118, 119]. Для водных суспензий различных солей удельное сопротивление осадка может как увеличиваться, уменьшаться, так и оставаться постоянным при увеличении концентрации твердой фазы. Удельное сопротивление осадка, например фосфогипса, постоянно и равно  $2 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$ .

В процессе фильтрования суспензий происходит непрерывное перераспределение пористости по высоте осадка и во времени, т. е. локальная и средняя пористость сжимаемых осадков непостоянны. Это приводит к изменению во времени  $r_0$ ,  $x_0$  и скорости течения жидкости в различных сечениях слоев. Поэтому для сжимаемых осадков основными характеристиками фильтрационных свойств являются удельное сопротивление и коэффициент сжимаемости. Показатель сжимаемости находят путем определения  $r_0$  при нескольких значениях  $\Delta P$ .

Вообще же к фильтрационным свойствам суспензий и осадков относят все свойства, от которых в той или иной мере зависят скорости фильтрования, промывки и обезвоживания, способность отмываться от примесей, конечная влажность осадка, эффективность отделения осадка от фильтрующей перегородки (его адгезионные свойства) и т. д. [120]. С учетом этого разработана методика и на ее основе выданы практические рекомендации [121], направленные на унификацию способов определения фильтрационных свойств суспензий.

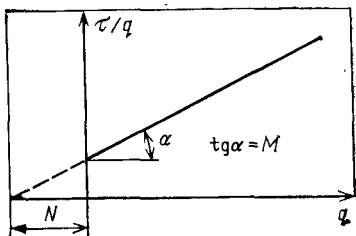


РИС. 3-13. Зависимость  $\tau/q = f(q)$  для определения констант фильтрования  $M$  и  $N$





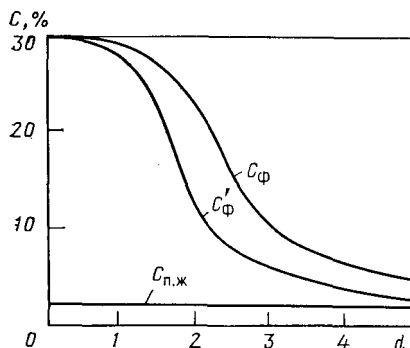


РИС. 3-14. Характерные кривые фильтрационной промывки:

$C_{\Phi}$  — средняя концентрация растворенного вещества во всем объеме отводимого фильтрата;  $C'_{\Phi}$  — мгновенная концентрация вещества в отводимом фильтрате;  $C_{п.ж}$  — концентрация извлекаемого вещества в промывной жидкости;  $d = V_{п.ж}/V_{ж.ф}$  — модуль промывки (где  $V_{п.ж}$  — объем промывной жидкости;  $V_{ж.ф}$  — объем жидкой фазы осадка перед промывкой)

Инженерные методы расчета процесса промывки осадков в промышленности, как правило, основаны на уравнениях материального баланса и не учитывают диффузионных и сорбционных процессов.

Если представить фильтрационную промывку как совокупность двух элементарных процессов: идеального вытеснения одной части и идеального смешения другой части поровой жидкости, то коэффициент вытеснения можно определить как долю маточного раствора, вытесненного из пор осадка до смешения его с промывной жидкостью:

$$K_v = [(C_n - C_{п.ж}) - (G_k/G_n)(C_k - C_{п.ж})]/(C_n - C_{п.ж}). \quad (3.62)$$

Коэффициент вытеснения  $K_v$  практически не зависит от количества жидкой фазы осадка и концентрации промывной жидкости.

Промывка осадка может также рассматриваться как единый процесс вытеснения маточной жидкости из каналов слоя осадка при ламинарном режиме течения жидкости в этих каналах [128]. В работе [129] приводится классификация различных моделей диффузионной стадии промывки. Различают модели капиллярные, с боковыми застойными зонами и дисперсионные. Различие первых двух состоит в том, откуда поступает в поток извлекаемое вещество: из пленок или из застойных зон. Ввиду того что жидкость в пленках и застойных зонах неподвижна, перенос вещества из них в промывную жидкость идет по законам молекулярной диффузии. Для дисперсионной модели характерно поршневое вытеснение фильтрата промывной жидкостью при условии, что все отклонения от идеального вытеснения учитываются коэффициентом продольного перемешивания ( $D_L$ ).

Учесть продольное перемешивание можно с помощью однопараметрической диффузионной модели [130]:

$$\partial C/\partial \tau + v \partial C/\partial h = D_L \partial^2 C/\partial h^2 \quad (3.63)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$C(h, 0) = C_n, \quad v C(0, \tau) - D_L (\partial C/\partial h)_{h=0} = 0. \quad (3.64)$$

Решение найдено в виде:

$$C_k/C_n = [1 + \exp(-h_{oc}v/D_L)]/[1 + \exp[(\tau - h_{oc}/v)v^2/D_L]]. \quad (3.65)$$

Расчетные исследования моделей и сравнение расчетных данных с лабораторными данными по разделению фосфорнокислых суспензий, полученных

путем сернокислотного разложения фосфоритов Флориды, Марокко и Кольского апатитового концентрата в дигидратном режиме, показали [131], что наибольшее совпадение расчетных и опытных результатов дает модель с боковыми застойными зонами, учитывающая продольное перемешивание. Методом наименьших квадратов найдены значения параметров модели:

$$Pe = v h_{oc} / D_L = 18; \quad \epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,14; \quad H = D h_{oc} / b^2 v = 0,69,$$

где  $D_L$  — коэффициент продольной диффузии,  $m^2/c$ ;  $\epsilon_2 / \epsilon_1$  — отношение объема застойных зон к объему проточных каналов;  $D$  — коэффициент конвективной диффузии,  $m^2/c$ ;  $b$  — длина застойных зон,  $m$ .

Число Пекле характеризует степень перемешивания в проточных каналах. Значение параметра  $\epsilon_2 / \epsilon_1$  свидетельствует о том, что доля застойных зон в общем объеме пор осадка составляет  $\approx 14\%$ . Безразмерный параметр  $H$  характеризует величину переноса массы из застойных зон. Значения этих параметров не зависят от вида фосфатного сырья и режима промывки. Они получены при следующих колебаниях входящих в них величин:  $h_{oc} = 32-68$  мм;  $\Delta P = 31-81$  кПа;  $C_c = 26-36\%$   $P_2O_5$ ;  $\epsilon = 0,53-0,76$ ;  $t_{п.ж} = 47-67^\circ C$ .

Для повышения эффективности извлечения полезного компонента при заданном количестве промывной жидкости используют многоступенчатые схемы отмывки.

На примере процессов разделения фосфорнокислых суспензий в производстве экстракционной фосфорной кислоты осуществлены [131] моделирование и оптимизация процесса многоступенчатой отмывки осадка фосфогипса с использованием уравнений (3.60—3.62).

Ниже приведены исходные данные и результаты расчета процессов разделения фосфорнокислых суспензий и двухступенчатой отмывки, противоточной осадки фосфогипса.

Исходные данные для расчета:

Производительность карусельного вакуум-фильтра по суспензии, т/ч	240
Содержание твердой фазы в исходной суспензии, %	31,4
Концентрация $P_2O_5$ в жидкой фазе суспензии, %	27,7
Расход воды на промывку осадка фосфогипса, $m^3/ч$	100
Рабочая поверхность фильтра, $m^2$	136
Число оборотов фильтра, об/ч	14
Разрежение ( $\Delta P$ ), кПа	66,7
Параметры зон фильтра: $\alpha_1-\alpha_3$ , град	54, 100, 116
Удельное объемное сопротивление осадка $\gamma_0$ , $m^{-2}$	$10^{12}$
Отношение объема осадка к объему фильтрата $x$	1

Результаты расчета:

Концентрация, %  $P_2O_5$ :

жидкой фазы:

осадка в конце I зоны фильтра	27,6
осадка после первой промывки	6,4
фосфогипса	0,58
продукционной фосфорной кислоты	27,5
Общая влажность, %:	
осадка в конце I зоны фильтра	53,6
осадка после первой промывки	45,5
фосфогипса (после второй промывки)	41,7
Коэффициент отмывки, %	99,0

## ПРОЦЕССЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

В производстве минеральных удобрений широко используются процессы концентрирования (выпаривания) экстракционной фосфорной кислоты, аммонизированных суспензий (аммофоса, нитроаммофоса и др.), а также растворов аммиачной селитры и карбамида. Выпарные установки являются составной частью технологических схем и зачастую определяют технико-экономические показатели производства в целом.

### 4.1. ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ УДОБРЕНИЙ

Концентрация фосфорной кислоты, полученной традиционным дигидратным способом из апатитового концентрата, составляет 28—30 %  $P_2O_5$ . Из фосфоритов Каратау производят еще менее концентрированную фосфорную кислоту, содержащую обычно 18—22 %  $P_2O_5$ . Даже полугидратный способ производства, реализованный на некоторых установках, обеспечивает получение из апатитового концентрата фосфорной кислоты концентрацией не выше 42 %  $P_2O_5$ . Поэтому практически во всех случаях для получения концентрированных фосфорных и сложных удобрений требуется концентрирование фосфорной кислоты до 52—55 %, а для получения концентрированных жидких комплексных удобрений (ЖКУ) и полифосфатов аммония — полифосфорная кислота концентрацией 72—76 %  $P_2O_5$ . Отсюда возникает необходимость концентрирования фосфорной кислоты, полученной экстракционным методом [132].

Процесс выпаривания ЭФК осложняют сильная коррозия аппаратуры и выделения растворенных в ней примесей (в твердую и газовую фазы). Фосфорная кислота при повышенных температурах оказывает сильное корродирующее воздействие на большинство известных металлов и сплавов, композиционных и некоторых неметаллических материалов. Коррозия значительно возрастает, если в концентрируемом растворе содержится 2—5 % свободной  $H_2SO_4$ . Поэтому в случае выпаривания такой кислоты необходимо предварительно нейтрализовать в ней свободную серную кислоту, снизив ее содержание до 1 % и менее.

Выделяющиеся в процессе концентрирования фосфорной кислоты осадки вызывают инкрустацию рабочих поверхностей аппаратов и коммуникаций, что приводит к резкому снижению производительности выпарных установок.

Повышение концентрации фосфорной кислоты и понижение температуры приводят к уменьшению растворимости содержащихся в ней примесей (сульфата и фосфата кальция, фосфатов железа и алюминия, кремнефторидов натрия и калия и др.). Это приводит к непрерывному увеличению количества осадков, выделяющихся при выпаривании фосфорной кислоты и ее последующем охлаждении.

При отстаивании исходной фосфорной кислоты (28—30 %  $P_2O_5$ ) в осадок выпадают главным образом сульфат кальция и кремнефториды. Из концентрированной фосфорной кислоты (50—54 %  $P_2O_5$ ) выпадает в осадок смесь изолированных дигидрофосфатов (однозамещенных ортофосфатов) железа, алюминия и кальция.

Содержание примесей в фосфатном сырье и полученной из него экстракционной фосфорной кислоте определяет предельную концентрацию кислоты при ее выпаривании.

Так, кислоту концентрацией 52—55 %  $P_2O_5$  и более можно получить только из высококачественного фосфатного сырья, например из апатитового концентрата. Фосфорная кислота, полученная из низкокачественных фосфоритов (например, фосфоритов Каратау, содержащих 24,5—25,0 %  $P_2O_5$ ) и упаренная до 40—45 %  $P_2O_5$ , после ее охлаждения превращается в густую камнеобразную массу. Такую кислоту, без ее предварительной очистки, можно упаривать только до 34—38 %, так как при дальнейшем концентрировании даже при повышенных температурах получается весьма вязкая загустевая масса. Это объясняется тем, что в фосфорной кислоте из фосфоритов Каратау содержится много солей магния и кремнефторидов щелочных металлов.

Концентрирование фосфорной кислоты сопровождается также выделением в газовую фазу фторидов кремния ( $SiF_4$ ) и водорода (HF). При выпаривании кислоты до 55—57 %  $P_2O_5$  в газовую фазу удаляется 85—90 % содержащегося в ней фтора. Поэтому установки выпаривания фосфорной кислоты являются одновременно установками утилизации фтористых соединений.

Соотношение между  $SiF_4$  и HF в газовой фазе зависит от состава исходной фосфорной кислоты, условий концентрирования и абсорбции отходящих газов. Избыток  $SiF_4$  гидролизуетс в промывных растворах, а выделяющийся кремнезем ускоряет инкрустацию оборудования и коммуникаций.

Таким образом, концентрирование экстракционной фосфорной кислоты имеет ряд специфических особенностей, которые серьезно затрудняют использование типовых выпарных установок.

Аналогичные сложности встречаются и при концентрировании аммонизированных суспензий на основе ЭФК (аммофоса, нитроаммофоса и др.). Присутствие в пульпах и суспензиях взвешенных частиц вызывает закупорку теплообменных трубок, арматуры и коммуникаций, наличие в пульпах накипеобразующих солей приводит к значительному снижению производительности выпарного оборудования. Специфические свойства суспензий затрудняют их упаривание до высоких концентраций и



транспортирование вследствие резкого повышения их вязкости. Это привело к необходимости создания выпарных аппаратов специальных конструкций, которые будут рассмотрены ниже.

К особенностям процесса концентрирования растворов аммиачной селитры и карбамида можно отнести тот факт, что упаривание растворов ведут обычно до получения высококонцентрированных плавов, содержание влаги в которых не превышает 0,2—0,5%.

## 4.2. ОСНОВЫ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

Для осуществления процесса концентрирования к исходному раствору необходимо подвести определенное количество тепла.

Количество тепла  $Q$  (в кДж/ч), подводимого с теплоносителем к выпариваемому раствору в единицу времени, определяется по уравнению

$$Q = KF\Delta t, \quad (4.1)$$

где  $K$  — коэффициент теплопередачи, кДж/(м<sup>2</sup>·ч·°C);  $F$  — поверхность нагрева, м<sup>2</sup>;  $\Delta t = t_{\text{конд}} - t_{\text{кип}}$  — разность температур конденсации пара и кипения раствора, °C.

Величина  $Q$  определяется из теплового баланса:

$$Q = G_1 \Delta i_1 = G_2 \Delta i_2, \quad (4.2)$$

где  $G_1$ ,  $G_2$  — расходы теплоносителей, кг/ч;  $\Delta i_1$  и  $\Delta i_2$  — изменение энтальпии теплоносителей во время процесса теплопередачи, кДж/кг.

В случае, если в процессе теплопередачи не изменяется агрегатное состояние теплоносителя, то

$$\Delta i = c(t_1 - t_2), \quad (4.3)$$

где  $c$  — средняя теплоемкость теплоносителя при температуре  $(t_1 - t_2)/2$ , кДж/(кг·°C);  $t_1$  и  $t_2$  — температуры теплоносителя на входе в аппарат и выходе из него, °C.

Если в результате теплообмена изменяется агрегатное состояние теплоносителя (кипение или конденсация), то

$$\Delta i = c_{\text{п}}(t_{\text{п}} - t_{\text{нас}}) + r + c_{\text{ж}}(t_{\text{нас}} - t_{\text{ж}}), \quad (4.4)$$

где  $c_{\text{п}}$ ,  $c_{\text{ж}}$  — средние теплоемкости пара и жидкости, кДж/(кг·°C);  $t_{\text{п}}$ ,  $t_{\text{ж}}$  — температуры поступающих в аппарат или выходящих из него пара и жидкости, °C;  $t_{\text{нас}}$  — температура насыщения пара, °C;  $r$  — теплота конденсации, кДж/кг.

Движущей силой любого теплообменного процесса является температурный градиент  $\Delta t$ . Он изменяется в зависимости от схемы движения теплоносителей и от того, сохраняется ли их агрегатное состояние.

При изменении агрегатного состояния обоих теплоносителей температурный напор равен разности температур конденсации и кипения теплоносителей:

$$\Delta t = t_{\text{конд}} - t_{\text{кип}}. \quad (4.5)$$

Если хотя бы один из теплоносителей не изменяет своего агрегатного состояния, то, пока он протекает вдоль стенки, разделяющей теплоносители,

$\Delta t$  будет переменным. В таких случаях температурный напор определяют как среднюю разность температур с учетом схемы движения теплоносителей.

При противотоке, параллельном токе, а также в случае, когда одна сторона теплопередающей стенки омывается теплоносителем, имеющим постоянную температуру (случай изменения агрегатного состояния), температурный напор определяется как средняя логарифмическая разность температур:

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_1 - \Delta t_2) / 2,3 \lg (\Delta t_1 / \Delta t_2), \quad (4.6)$$

где  $\Delta t_1, \Delta t_2$  — большая и меньшая разности температур теплоносителей.

При  $\Delta t_1 / \Delta t_2 \leq 2$  с достаточной точностью в качестве  $\Delta t_{cp}$  можно принимать среднюю арифметическую разность:

$$\Delta t_{cp} = (\Delta t_1 + \Delta t_2) / 2. \quad (4.7)$$

Коэффициент теплопередачи [ $K$  в  $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ ] определяется по известной формуле

$$K = 1 / (1/\alpha_1 + \sum \delta/\lambda + 1/\alpha_2), \quad (4.8)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  — коэффициенты теплоотдачи от греющего теплоносителя к стенке и от стенки к нагреваемому теплоносителю,  $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $\delta$  — толщина стенки, м;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности материала стенки,  $\text{кДж}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $\sum \delta/\lambda$  — термическое сопротивление стенки.

На практике греющие поверхности приходится рассматривать как многослойные стенки, так как во время работы они постепенно покрываются осадком, накипью или ржавчиной. Теплопроводность  $\lambda$  этих загрязнений в десятки раз меньше теплопроводности металлов:

Материал . . . . .	Сталь	Ржавчина	Накипь
Теплопроводность, $\text{кДж}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ . . . . .	62,9	4,2	4,2—6,3

С учетом этого термическое сопротивление даже очень тонких пленок загрязнений может существенно превышать термическое сопротивление основной стенки, разделяющей теплоносители. Поэтому в общем случае термическое сопротивление многослойной стенки необходимо рассчитывать как сумму сопротивлений всех слоев:

$$\sum \delta/\lambda = \delta_1/\lambda_1 + \delta_2/\lambda_2 + \dots + \delta_n/\lambda_n. \quad (4.9)$$

При расчете коэффициента теплопередачи толщину загрязняющего слоя (инкрустаций, осадков и т. п.) обычно принимают в пределах 0,5—1,0 мм.

Технология концентрирования растворов и суспензий должна в обязательном порядке предусматривать меры для замедления явлений инкрустации и выпадения осадков на греющих поверхностях теплообменников. Важно также обеспечить необходимую скорость теплоносителя. Так, во избежание накипобразования, например, температура охлаждающей воды на выходе из поверхностных конденсаторов не должна превышать 45—50  $^\circ\text{C}$ , а скорость ее рекомендуется принимать не ниже 0,5 м/с, иначе поверхность теплообмена покрывается осадком.

Процесс концентрирования растворов заключается в частичном или почти полном испарении растворителя. В производстве

минеральных удобрений мы имеем дело с концентрированием только водных растворов, поэтому в качестве растворителя используют воду.

Механизм процесса выпаривания чрезвычайно сложен, поскольку превращение воды в пар происходит на поверхности концентрируемого раствора, но главным образом внутри паровых пузырьков, образующихся в объеме жидкости. Пузырьки пара зарождаются преимущественно на стенках теплообменной поверхности; их образованию способствуют также содержащиеся в любом растворе газы, которые при нагревании выделяются из жидкости с образованием большого числа газовых пузырьков. Зародившиеся пузырьки газа и пара увеличиваются в объеме за счет испарения в них воды; их подъемная сила при этом возрастает. Они всплывают на поверхность и лопаются. Наряду с этим идет образование новых пузырьков. Так осуществляется непрерывный процесс превращения растворителя в пар и выход его в паровое пространство.

Как правило, температура кипения раствора выше температуры кипения воды при том же давлении. Разность этих температур называется температурной депрессией  $\Delta'$ :

$$\Delta' = t_{\text{кип.р}} - t_{\text{кип.в.}} \quad (4.10)$$

Величина температурной депрессии определяется свойствами растворенных веществ. У растворов равной концентрации температурная депрессия повышается при увеличении давления над раствором, а при разрежении снижается.

Помимо температурной депрессии в процессе концентрирования необходимо учитывать гидростатическую и гидравлическую депрессии. Гидростатическая депрессия  $\Delta''$  вызывается тем, что нижние слои жидкости в аппарате начинают кипеть при более высоких температурах, чем верхние. Это объясняется гидростатическим давлением верхних слоев, поэтому, чем выше уровень жидкости в аппарате, тем более значительна гидростатическая депрессия. В среднем она составляет 1—3 °С. Гидравлическая депрессия  $\Delta'''$  вызывается понижением давления вторичного пара вследствие гидравлического сопротивления в паропроводах. Обычно гидравлическую депрессию принимают равной 1,0—1,5 °С.

С учетом этого полная депрессия при выпаривании растворов

$$\Delta = \Delta' + \Delta'' + \Delta''' \quad (4.11)$$

Если давление в аппарате отличается от атмосферного, то величину депрессии пересчитывают на соответствующее давление, пользуясь правилом Бабо [133]:

$$(P/P_0)t = \text{const}, \quad (4.12)$$

где  $P$  — давление пара раствора;  $P_0$  — давление пара чистого растворителя (воды) при той же температуре.

Температура кипения раствора определяется по формуле

$$t_{\text{кип.р}} = t_{\text{нас. в. п}} + \Delta' + \Delta'', \quad (4.13)$$

где  $t_{\text{нас. в. п}}$  — температура насыщения вторичного пара.

Самый простой способ концентрирования — при атмосферном давлении. В этом случае образующийся вторичный (соковый) пар выбрасывают в атмосферу.

Концентрирование при пониженном давлении, под вакуумом, требует конденсации вторичного пара в специальном теплообменнике; неконденсирующиеся газы отсасывают вакуум-насосом. Вакуум-выпарные установки применяют для высококипящих растворов и растворов, чувствительных к высокой температуре. Концентрирование под вакуумом позволяет также увели-

чить разность температур между нагревающим агентом и кипящим раствором, а следовательно, уменьшить поверхность теплообмена. Однако вакуум-выпарные установки сложнее и требуют дополнительных затрат при их обслуживании.

Концентрирование при повышенном давлении приводит к повышению температуры кипения растворов; применение этого метода ограничивается специфическими свойствами растворов.

В производстве минеральных удобрений в основном используют выпаривание растворов и суспензий при атмосферном давлении или под вакуумом. При атмосферном давлении работают, как правило, выпарные аппараты контактного типа (по принципу прямого контакта высокотемпературного теплоносителя с раствором), а под вакуумом — аппараты поверхностного типа (с обогревом раствора через стенку). В качестве теплоносителя в аппаратах поверхностного типа применяют водяной пар, имеющий высокое теплосодержание и большой коэффициент теплоотдачи. В аппаратах контактного типа выпаривание проводят при помощи топочных газов, полученных сжиганием газообразного или жидкого топлива.

#### 4.3. ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ТИПА

Применяются одно- и многокорпусные выпарные установки. Однокорпусные установки состоят из одного выпарного аппарата, вторичный пар которого не используется для концентрирования.

Многокорпусные выпарные установки состоят из нескольких, соединенных друг с другом аппаратов (корпусов), каждый последующий из которых работает при более низком давлении, чем предыдущий. В таких установках свежим паром обогревается только первый корпус; образующийся в нем вторичный пар направляется на обогрев второго корпуса и т. д. Вторичный пар из последнего корпуса поступает в конденсатор поверхностного типа или конденсатор смешения. Таким образом, в многокорпусных выпарных аппаратах одно и то же тепло многократно используется, что позволяет экономить большие количества свежего пара.

**Материальный баланс выпаривания.** Уравнение материального баланса по общему количеству вещества выражается как

$$G_{\text{нач}} = G_{\text{кон}} + W, \quad (4.14)$$

где  $G_{\text{нач}}$ ,  $G_{\text{кон}}$  — начальное (до концентрирования) и конечное (после концентрирования) количество раствора, кг;  $W$  — количество выпаренной воды, кг.

По растворенному веществу

$$G_{\text{нач}} b_{\text{нач}} = G_{\text{кон}} b_{\text{кон}}, \quad (4.15)$$

где  $b_{\text{нач}}$ ,  $b_{\text{кон}}$  — начальная и конечная концентрации растворенного вещества. Решая совместно эти уравнения, получим

$$G_{\text{кон}} = G_{\text{нач}} b_{\text{нач}} / b_{\text{кон}}, \quad (4.16)$$

$$W = G_{\text{нач}} - G_{\text{кон}} = G_{\text{нач}} (1 - b_{\text{нач}} / b_{\text{кон}}). \quad (4.17)$$

Для многокорпусной выпарной установки общее количество выпаренной воды

$$W = W_1 + W_2 + \dots + W_n, \quad (4.18)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$  и  $W_n$  — количество воды, выпариваемой в соответствующих корпусах: первом, втором и последнем.

Концентрации растворов на выходе из каждого корпуса можно определить, пользуясь уравнением (4.17): для I корпуса

$$b_{\text{кон I}} = G_{\text{нач}} \frac{b_{\text{нач}}}{G_{\text{нач}} - W_1}; \quad (4.19)$$

для II корпуса

$$b_{\text{кон II}} = G_{\text{нач}} \frac{b_{\text{нач}}}{G_{\text{нач}} - W_1 - W_2}; \quad (4.20)$$

для любого корпуса

$$b_{\text{кон n}} = G_{\text{нач}} \frac{b_{\text{нач}}}{G_{\text{нач}} - W_1 - W_2 - \dots - W_n}. \quad (4.21)$$

**Тепловой баланс выпаривания.** Уравнение баланса общего количества тепла  $Q$  (в кДж), затрачиваемого на выпаривание раствора, выражают как

$$Q = Q_{\text{нагр}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{конц}} + Q_{\text{пот}}, \quad (4.22)$$

где  $Q_{\text{нагр}}$  — теплота, расходуемая на нагрев раствора;  $Q_{\text{исп}}$  — теплота, расходуемая на испарение воды;  $Q_{\text{конц}}$  — теплота концентрирования (или теплота дегидратации);  $Q_{\text{пот}}$  — теплота, теряемая в окружающую среду (принимая обычно 3—5%).

Составляющие расхода подведенного тепла определяются следующим выражением:

$$Q_{\text{нагр}} = G_{\text{нач}} C_{\text{нач}} (t_{\text{кип}} - t_{\text{нач}}), \quad Q_{\text{исп}} = W r, \quad Q_{\text{пот}} = \alpha F_{\text{нар}} (t_{\text{ст}} - t_{\text{возд}}).$$

Здесь  $C_{\text{нач}}$  — теплоемкость разбавленного (исходного раствора), кДж/(кг·°C);  $t_{\text{кип}}$  — температура кипения раствора в выпарном аппарате, °C;  $t_{\text{нач}}$  — начальная температура раствора, поступающего в аппарат, °C;  $r$  — теплота испарения воды, кДж/кг;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к окружающему воздуху, кДж/(м²·ч·°C);  $F_{\text{нар}}$  — наружная поверхность аппарата, м²;  $t_{\text{ст}}$  — температура стенки аппарата, °C;  $t_{\text{возд}}$  — температура окружающего воздуха, °C.

Теплота дегидратации  $Q_{\text{конц}}$  растворов, далеких от насыщения, обычно невелика и во многих случаях ею можно пренебречь.

Расход греющего пара ( $D$  в кг/ч) для выпарного аппарата определяется по формуле

$$D = Q / r_{\text{г.п}}, \quad (4.23)$$

где  $r_{\text{г.п}}$  — теплота конденсации греющего пара, кДж/кг.

Поверхность нагрева выпарного аппарата определяют из основного уравнения теплопередачи (4.1), которое с учетом уравнения (4.23) удобнее представить в виде:

$$F = D r_{\text{г.п}} / K \Delta t_{\text{пол}}, \quad (4.24)$$

где  $t_{\text{пол}}$  — полезная разность температур, °C.

Полезная разность температур меньше общей разности температур на величину температурных потерь  $\Sigma\Delta$ :

$$\Delta t_{\text{пол}} = \Delta t_{\text{общ}} - \Sigma\Delta, \quad (4.25)$$

где  $\Delta t_{\text{общ}} = t_{\text{г.п}} - t_{\text{в.п}}$  — разность температур греющего и вторичного пара при входе его в конденсатор.

При расчете многокорпусных установок полезную разность температур целесообразно распределять так, чтобы поверхности нагрева всех корпусов были одинаковы. В этом случае проще эксплуатировать аппараты, в которых теплообменники однотипны.

Экономичность выпарной установки повышается с увеличением числа корпусов. Число корпусов обычно рассчитывают из таких соображений, чтобы затраты на сооружение установки, которые растут пропорционально числу корпусов, быстрее окупались за счет экономии греющего пара. Если срок окупаемости установки при комплектации ее последующим корпусом не уменьшится, целесообразность увеличения числа корпусов отпадает. Расчеты показывают [132], что при переходе от однокорпусной установки к двухкорпусной расход греющего пара снижается примерно на 50 %, а уже при переходе от четырехкорпусной установки к пятикорпусной — всего на 10 %; при переходе от десяти корпусов к одиннадцати экономия пара не превышает 1 % общего расхода пара.

Наибольшее распространение на практике получили двух-, трех- и четырехкорпусные выпарные установки.

Вакуум в выпарных установках создается в результате конденсации вторичного пара в конденсаторах, охлаждаемых водой. Теоретически абсолютное давление в конденсаторе должно быть равно давлению насыщенного пара при температуре конденсации. Вторичный пар, как правило, представляет собой смесь водяного пара и воздуха, выделяющегося при выпаривании растворов и проникающего через неплотности в аппаратуре и коммуникациях. Поэтому реальное давление в конденсаторе равно сумме парциальных давлений пара и воздуха. Для удаления воздуха из вакуумной системы применяют вакуум-насосы. Обычно в конденсаторах выпарных установок поддерживают абсолютное давление, составляющее 0,1—0,2 от атмосферного, что соответствует температуре конденсации 45—60 °С.

Поверхностные конденсаторы по устройству аналогичны поверхностным теплообменникам (например, кожухотрубчатым аппаратам), и их используют в тех случаях, когда конденсат должен быть чистым. В конденсаторах смешения конденсацию пара проводят при непосредственном контакте с охлаждающей водой, и образующийся конденсат удаляется вместе с ней. Эти конденсаторы проще по конструкции и более надежны в эксплуатации, их используют во всех случаях, когда требования к утилизации конденсата (в качественном и количественном отношении) не столь жестки.

где  $b_{\text{нач}}$ ,  $b_{\text{кон}}$  — начальная и конечная концентрации растворенного вещества. Решая совместно эти уравнения, получим

$$G_{\text{кон}} = G_{\text{нач}} b_{\text{нач}} / b_{\text{кон}}, \quad (4.16)$$

$$W = G_{\text{нач}} - G_{\text{кон}} = G_{\text{нач}} (1 - b_{\text{нач}} / b_{\text{кон}}). \quad (4.17)$$

Для многокорпусной выпарной установки общее количество выпаренной воды

$$W = W_1 + W_2 + \dots + W_n, \quad (4.18)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$  и  $W_n$  — количество воды, выпариваемой в соответствующих корпусах: первом, втором и последнем.

Концентрации растворов на выходе из каждого корпуса можно определить, пользуясь уравнением (4.17): для I корпуса

$$b_{\text{кон I}} = G_{\text{нач}} \frac{b_{\text{нач}}}{G_{\text{нач}} - W_1}; \quad (4.19)$$

для II корпуса

$$b_{\text{кон II}} = G_{\text{нач}} \frac{b_{\text{нач}}}{G_{\text{нач}} - W_1 - W_2}; \quad (4.20)$$

для любого корпуса

$$b_{\text{кон n}} = G_{\text{нач}} \frac{b_{\text{нач}}}{G_{\text{нач}} - W_1 - W_2 - \dots - W_n}. \quad (4.21)$$

**Тепловой баланс выпаривания.** Уравнение баланса общего количества тепла  $Q$  (в кДж), затрачиваемого на выпаривание раствора, выражают как

$$Q = Q_{\text{нагр}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{конц}} + Q_{\text{пот}}, \quad (4.22)$$

где  $Q_{\text{нагр}}$  — теплота, расходуемая на нагрев раствора;  $Q_{\text{исп}}$  — теплота, расходуемая на испарение воды;  $Q_{\text{конц}}$  — теплота концентрирования (или теплота дегидратации);  $Q_{\text{пот}}$  — теплота, теряемая в окружающую среду (принимаяют обычно 3—5%).

Составляющие расхода подведенного тепла определяются следующим выражением:

$$Q_{\text{нагр}} = G_{\text{нач}} C_{\text{нач}} (t_{\text{кип}} - t_{\text{нач}}), \quad Q_{\text{исп}} = W r, \quad Q_{\text{пот}} = \alpha F_{\text{нар}} (t_{\text{ст}} - t_{\text{возд}}).$$

Здесь  $C_{\text{нач}}$  — теплоемкость разбавленного (исходного раствора), кДж/(кг·°C);  $t_{\text{кип}}$  — температура кипения раствора в выпарном аппарате, °C;  $t_{\text{нач}}$  — начальная температура раствора, поступающего в аппарат, °C;  $r$  — теплота испарения воды, кДж/кг;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к окружающему воздуху, кДж/(м²·ч·°C);  $F_{\text{нар}}$  — наружная поверхность аппарата, м²;  $t_{\text{ст}}$  — температура стенки аппарата, °C;  $t_{\text{возд}}$  — температура окружающего воздуха, °C.

Теплота дегидратации  $Q_{\text{конц}}$  растворов, далеких от насыщения, обычно невелика и во многих случаях ею можно пренебречь.

Расход греющего пара ( $D$  в кг/ч) для выпарного аппарата определяется по формуле

$$D = Q / r_{\text{г.п}}, \quad (4.23)$$

где  $r_{\text{г.п}}$  — теплота конденсации греющего пара, кДж/кг.

Поверхность нагрева выпарного аппарата определяют из основного уравнения теплопередачи (4.1), которое с учетом уравнения (4.23) удобнее представить в виде:

$$F = D r_{\text{г.п}} / K \Delta t_{\text{пол}}, \quad (4.24)$$

где  $t_{\text{пол}}$  — полезная разность температур, °C.



Полезная разность температур меньше общей разности температур на величину температурных потерь  $\Sigma\Delta$ :

$$\Delta t_{\text{пол}} = \Delta t_{\text{общ}} - \Sigma\Delta, \quad (4.25)$$

где  $\Delta t_{\text{общ}} = t_{\text{г.п}} - t_{\text{в.п}}$  — разность температур греющего и вторичного пара при входе его в конденсатор.

При расчете многокорпусных установок полезную разность температур целесообразно распределять так, чтобы поверхности нагрева всех корпусов были одинаковы. В этом случае проще эксплуатировать аппараты, в которых теплообменники однотипны.

Экономичность выпарной установки повышается с увеличением числа корпусов. Число корпусов обычно рассчитывают из таких соображений, чтобы затраты на сооружение установки, которые растут пропорционально числу корпусов, быстрее окупались за счет экономии греющего пара. Если срок окупаемости установки при комплектации ее последующим корпусом не уменьшится, целесообразность увеличения числа корпусов отпадает. Расчеты показывают [132], что при переходе от однокорпусной установки к двухкорпусной расход греющего пара снижается примерно на 50%, а уже при переходе от четырехкорпусной установки к пятикорпусной — всего на 10%; при переходе от десяти корпусов к одиннадцати экономия пара не превышает 1% общего расхода пара.

Наибольшее распространение на практике получили двух-, трех- и четырехкорпусные выпарные установки.

Вакуум в выпарных установках создается в результате конденсации вторичного пара в конденсаторах, охлаждаемых водой. Теоретически абсолютное давление в конденсаторе должно быть равно давлению насыщенного пара при температуре конденсации. Вторичный пар, как правило, представляет собой смесь водяного пара и воздуха, выделяющегося при выпаривании растворов и проникающего через неплотности в аппаратуре и коммуникациях. Поэтому реальное давление в конденсаторе равно сумме парциальных давлений пара и воздуха. Для удаления воздуха из вакуумной системы применяют вакуум-насосы. Обычно в конденсаторах выпарных установок поддерживают абсолютное давление, составляющее 0,1—0,2 от атмосферного, что соответствует температуре конденсации 45—60 °С.

Поверхностные конденсаторы по устройству аналогичны поверхностным теплообменникам (например, кожухотрубчатым аппаратам), и их используют в тех случаях, когда конденсат должен быть чистым. В конденсаторах смешения конденсацию пара проводят при непосредственном контакте с охлаждающей водой, и образующийся конденсат удаляется вместе с ней. Эти конденсаторы проще по конструкции и более надежны в эксплуатации, их используют во всех случаях, когда требования к утилизации конденсата (в качественном и количественном отношении) не столь жестки.

Расход воды (в кг/ч) на конденсацию пара в поверхностных конденсаторах

$$G_{\text{вод}} = G_{\text{п}}(i - c_{\text{вод}}t_{\text{конд}})/c_{\text{вод}}(t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}), \quad (4.26)$$

где  $G_{\text{п}}$  — количество конденсируемого пара, кг/ч;  $i$  — теплосодержание пара, кДж/кг;  $c_{\text{вод}}$  — удельная теплоемкость воды, кДж/(кг·°C);  $t_{\text{конд}}$  — температура конденсата, °C;  $t_{\text{нач}}$ ,  $t_{\text{кон}}$  — начальная и конечная температуры охлаждающей воды, °C.

Расход воды в конденсаторах смешения определяют также из уравнения теплового баланса с учетом того, что  $t_{\text{конд}} = t_{\text{кон}}$ :

$$G_{\text{вод}} = G_{\text{п}}(i - c_{\text{вод}}t_{\text{кон}})/c_{\text{вод}}(t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}). \quad (4.27)$$

Производительность выпарных установок определяется значениями коэффициента теплопередачи и полезной разности температур: чем они выше, тем интенсивнее процесс концентрирования. На практике числовые значения коэффициентов теплопередачи  $K$  изменяются обычно в пределах 0,84—25,1 МДж/(м²·ч·°C). Если процесс концентрирования сопровождается интенсивным выпадением осадков на стенках нагревательных элементов, то  $K = 0,84—2,09$  МДж/(м²·ч·°C). Для снижения отложения осадков солей на поверхностях нагрева применяют интенсивную циркуляцию раствора, как естественную, так и принудительную, при помощи насосов. Скорость естественной циркуляции возрастает с увеличением полезной разности температур, скорости вторичного пара в трубах и его давления в паровом пространстве аппарата.

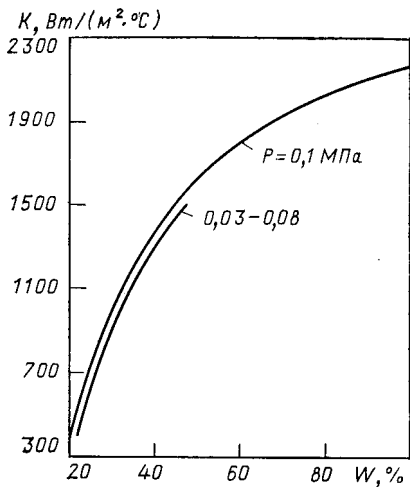
Коэффициент теплопередачи существенно зависит от вязкости раствора: с увеличением вязкости раствора (по мере его концентрирования) коэффициент теплопередачи уменьшается. Как видно из рис. 4-1, коэффициент теплопередачи резко снижается при уменьшении влажности пульпы аммофоса из фосфоритов Каратау [132].

Одним из главных условий интенсивной работы выпарных аппаратов является удаление из нагревательной камеры содержащихся в паре неконденсирующихся газов, так как даже небольшое их содержание резко снижает коэффициент теплопередачи.

Весьма важным для повышения интенсивности работы выпарного аппарата является поддержание в конденсаторе максимально достижимого вакуума, так как при этом понижается температура кипения раствора и, следовательно, повышается полезная разность температур. Увеличению производительности выпарной установки также способствует увеличение давления греющего пара, поступающего в первый корпус.

Выпарные аппараты поверхностного типа состоят из греющей камеры, в которой установлен теплообменник и происходит собственно процесс концентрирования раствора, и сепаратора, где вторичный пар отделяется от раствора.

РИС. 4-1. Зависимость коэффициента теплопередачи  $K$  от влажности пульпы аммофоса из фосфоритов Каратау  $w$  при различном давлении в сепараторе  $P$



В зависимости от характера движения кипящего раствора различают следующие типы выпарных аппаратов: со свободной циркуляцией; с направленной естественной циркуляцией; с принудительной циркуляцией; пленочные.

На рис. 4-2 изображена схема выпарного аппарата со свободной циркуляцией. Раствор медленно движется в межтрубном пространстве теплообменника, при этом возникают неупорядоченные конвекционные токи, обусловленные свободной конвекцией. К недостаткам аппаратов такого типа относятся трудоемкость очистки межтрубного пространства от накипи и зарастаний и в связи с этим невозможность концентрирования кристаллизующихся растворов. Эти аппараты имеют невысокий коэффициент теплопередачи, они громоздки и металлоемки, поэтому в настоящее время применяются редко.

Выпарные аппараты с направленной естественной циркуляцией (рис. 4-3) имеют замкнутый контур, состоящий из двух зон: необогреваемой опускной (циркуляционной) трубы и обогреваемых (подъемных) кипятильных труб. При нагревании концентрируемого раствора в подъемных трубах до кипения в результате испарения части жидкости образуется парожидкостная смесь, плотность которой, естественно, меньше плотности жидкости в опускной трубе. Вследствие этого возникает упорядоченная направленная циркуляция раствора в замкнутом контуре, что способствует повышению коэффициента теплопередачи и уменьшает вероятность зарастания поверхностей теплообмена той стороны, где находится кипящая жидкость. Интенсивность парообразования и соответственно скорость циркуляции в кипятильных трубах определяются вязкостью раствора и разностью температур между стенкой теплообменника и жидкостью. Чем ниже вязкость (область малых концентраций) раствора и чем больше разность температур, тем интенсивнее парообразование и выше скорость циркуляции раствора.

Для повышения надежности работы аппарата при выпаривании кристаллизующихся растворов уровень жидкости в нем поддерживают выше высоты кипятильных труб. Это делают для

Интенсивность работы пленочных выпарных аппаратов во многом определяется равномерностью пленки: если поверхность нагрева оголяется, то при упаривании кристаллизующихся растворов трубки теплообменника быстро зарастают. Для создания устойчивой и равномерной пленки используют теплообменники более сложной конструкции: в верхнюю часть трубок вставляют специальные насадки, поток раствора закручивают на входе его в трубки и т. д.

#### 4.4. ВЫПАРНЫЕ АППАРАТЫ КОНТАКТНОГО ТИПА

Контактные выпарные аппараты получают все большее распространение, особенно в связи с интенсивным развитием промышленности фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений.

В этих аппаратах развивается большая поверхность взаимодействия фаз: газовой (теплоносителя) и жидкой (концентрируемого раствора). Они дают возможность выпаривать растворы без нагревательных элементов, что во многом упрощает их эксплуатацию, повышает надежность работы выпарных установок при концентрировании растворов минеральных кислот и нейтрализованных суспензий. При использовании топочных газов общее давление газовой фазы над раствором в контактных аппаратах складывается из парциальных давлений продуктов горения и водяного пара. Поэтому выпаривание растворов происходит при пониженной температуре. Так, при выпаривании воды в аппаратах с погружными горелками при атмосферном давлении она закипает при 83—85 °C [132].

Материальный баланс для контактных выпарных аппаратов аналогичен балансу для выпарного аппарата поверхностного типа (см. разд. 4.3).

Тепловой баланс (в кДж/кг) аппарата на 1 кг выпаренной воды. Расход тепла на испарение воды

$$q_{\text{исп}} = 595 + 0,47(t_{\text{вых}} - t_{\text{нач}}), \quad (4.28)$$

где  $t_{\text{вых}}$  — температура газов, выходящих из аппарата, °C;  $t_{\text{нач}}$  — температура исходного раствора, °C.

Расход тепла на нагрев раствора

$$q_{\text{нагр}} = (G_{\text{кон}}/W)c_p(t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}), \quad (4.29)$$

где  $t_{\text{кон}}$  — температура упаренного раствора, °C;  $c_p$  — теплоемкость упаренного раствора, кДж/(кг·°C).

Потери тепла в окружающую среду

$$q_{\text{пот}} = F_{\text{нар}} \alpha \Delta t_0 / W, \quad (4.30)$$

где  $F_{\text{нар}}$  — наружная поверхность аппарата, м<sup>2</sup>;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи, кДж/(м<sup>2</sup>·ч·°C);  $\Delta t_0$  — разность температур между стенкой аппарата и окружающим воздухом, °C;  $W$  — количество испаренной влаги, кг.

Для сокращения потерь тепла в окружающую среду аппарат изолируют таким образом, чтобы температура наружной стенки была не выше 40 °C;

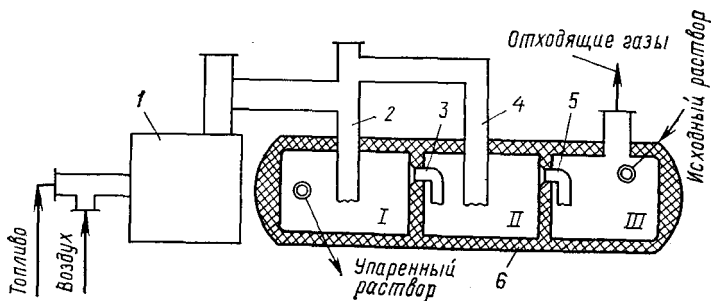


РИС. 4-6. Барботажный выпарной аппарат:

1 — топка; 2, 4 — барботажные трубы для топочных газов; 3, 5 — барботажные трубы для отходящих газов; 6 — корпус; I—III — секции аппарата

при этом коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  не превышает  $2,1\text{--}4,2 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ . Для контактных выпарных аппаратов потери в окружающую среду составляют 5—10% от общего расхода тепла. Обычно принимают  $q_{\text{пот}} = 126\text{--}252 \text{ кДж/кг}$ .

Выход сухих газов (в кг на 1 кг) испаренной воды

$$L_{\text{с.г.}} = (q_{\text{исп}} + q_{\text{нагр}} + q_{\text{пот}}) / (c_{\text{вх}} t_{\text{вх}} - c_{\text{вых}} t_{\text{вых}}), \quad (4.31)$$

где  $c_{\text{вх}}$ ,  $c_{\text{вых}}$  — теплоемкость теплоносителя на входе и выходе из аппарата,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $t_{\text{вх}}$ ,  $t_{\text{вых}}$  — температура теплоносителя на входе и выходе из аппарата,  $^\circ\text{C}$ .

Потери тепла с отходящими газами

$$q_{\text{отх.г.}} = L_{\text{с.г.}} (c_{\text{вых}} + 0,001 d_{\text{вх}} c_{\text{п}}) (t_{\text{вых}} - t_0), \quad (4.32)$$

где  $d_{\text{вх}}$  — влагосодержание газов на входе в аппарат,  $\text{кг/кг}$ ;  $c_{\text{п}}$  — теплоемкость пара в теплоносителе при  $t_{\text{вых}}$ ,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $t_0$  — температура окружающей среды,  $^\circ\text{C}$ .

Суммарный расход тепла на 1 кг испаренной воды

$$\Sigma q = q_{\text{исп}} + q_{\text{нагр}} + q_{\text{пот}} + q_{\text{отх.г.}} \quad (4.33)$$

Различают контактные выпарные аппараты следующих типов: барботажные аппараты; аппараты с погружными горелками; скоростные прямоточные распыливающие аппараты.

На рис. 4-6 представлена схема барботажного выпарного аппарата барабанного типа.

Аппарат состоит из топki 1 и горизонтального цилиндрического корпуса 6. До определенного уровня он заполняется исходным раствором. Рабочий объем аппарата разделен на три секции, в первые две из которых поступают топочные газы по трубам, непосредственно погруженным в раствор. При взаимодействии раствора и топочных газов происходит интенсивное перемешивание раствора и испарение из него воды. Отходящие газы из секции I поступают по барботажной трубе 3 в секцию II, откуда вместе с парами воды и раствора по барботажной трубе 5 направляются в секцию III, где отдают тепло поступающему в эту секцию исходному раствору. Концентрированный раствор удаляется из секции I. Противоток раствора и теплоносителя позволяет лучше использовать тепло топочных газов. Для концентрирования в этом аппарате растворов серной и фосфорной кислот необходимо обеспечить защиту его изнутри коррозионно-стойкими материалами.

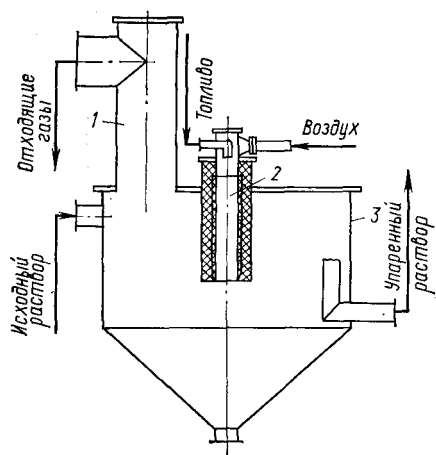


РИС. 4-7. Выпарной аппарат с погружной горелкой:  
1 — выносной сепаратор; 2 — горелка;  
3 — корпус

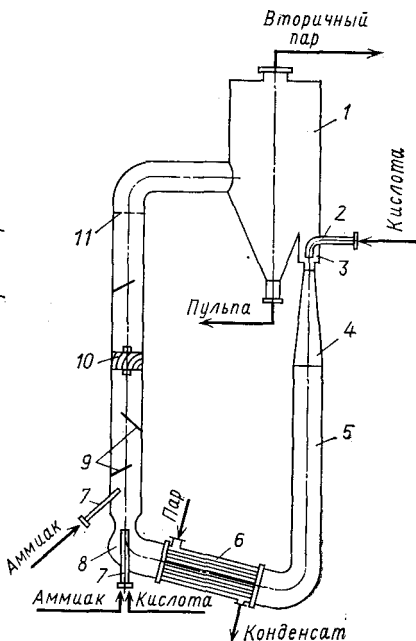


РИС. 4-8. Аппарат для нейтрализации и концентрирования:  
1 — сепаратор; 2 — сопло; 3 — переливная камера; 4 — диффузор; 5 — циркуляционная труба; 6 — теплообменник; 7 — патрубки для подачи реагентов; 8 — реакционная камера; 9 — полки; 10 — турбулизирующие лопатки; 11 — решетка

Одна из схем выпарного аппарата с погружными горелками изображена на рис. 4-7.

На крышке корпуса аппарата 3 расположена горелка 2 (есть варианты аппаратов, в которых имеется несколько горелок), заглубленная под уровень выпариваемого раствора. При барботаже высокотемпературных газов через раствор создается большая межфазовая поверхность, обеспечивающая интенсивный тепло- и массообмен. Концентрированный раствор выводят из аппарата через переливную трубу, а парогазовую смесь — через выносной сепаратор 1. Для таких аппаратов обычно используют специальные горелки беспламенного горения. Выпарные аппараты с погружными горелками имеют более высокий тепловой к. п. д., чем барботажные аппараты с выносной топкой. Их используют в производстве полифосфорной кислоты концентрацией 68—75%  $P_2O_5$  [132, 134, 135].

Практический интерес представляют также скоростные прямоточные распыливающие аппараты, имеющие форму труб Вентури.

Исходный раствор распыливается в одной из труб Вентури, откуда капли уносятся газовым потоком, и их улавливают в циклоне. Собирающийся в циклоне раствор поступает в первую по ходу движения газового теплоносителя трубу Вентури, где повторно распыливается топочными газами и концентрируется. Капли упаренного раствора улавливают после первой трубы Вентури, и выводят из аппарата. Аппараты этого типа характеризуются вы-

сокой интенсивностью процессов тепло- и массообмена при концентрировании растворов. К их недостаткам можно отнести высокое гидравлическое сопротивление, которое составляет 17,0—17,5 кПа, и ограниченную область применения.

В последние годы широкое распространение в промышленности сложных удобрений получили комбинированные аппараты для нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты аммиаком с одновременным концентрированием аммонизированной пульпы [136]. Тепло реакции нейтрализации кислоты используется в аппаратах САИ (скоростных аммонизаторах-испарителях) не только для концентрирования суспензии, то и для создания циркуляционного контура в аппарате, способствующего хорошему смешению реагентов.

Циркуляция пульпы в САИ осуществляется практически в изотермических и изоконцентрационных условиях, обеспечивающих стабильный состав и необходимый выход аммонизированной пульпы, поступающей на гранулирование. Газы, выделяющиеся из САИ, содержат в основном водяной пар с небольшой примесью аммиака, поэтому относительно просто решается проблема абсорбции газов и использования вторичного пара. Вследствие интенсификации процессов нейтрализации и выпаривания время пребывания пульпы в аппарате САИ не превышает 2—10 мин, что позволяет сократить металлоемкость выпарного оборудования [137, 138].

Аппарат для нейтрализации и выпаривания кислот более совершенной конструкции изображен на рис. 4-8. Аппарат САИ дополнен сборником пульпы и теплообменником для подогрева циркулирующего раствора паром. Эти усовершенствования позволяют повысить циркуляцию раствора в аппарате, устранить вибрацию и неравномерность выгрузки получаемой пульпы.

## Глава 5

### ПРОЦЕССЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ, СУШКИ И ОХЛАЖДЕНИЯ

Один из основных и, пожалуй, наиболее практически сложных процессов технологии минеральных удобрений — процесс перехода сырья из жидкого состояния в твердое. В нем одновременно формируются такие показатели качества готового продукта, как размер, прочность, влажность частиц. Не случайно различные технологические линии получения удобрений называют по типу гранулятора, считая его основным аппаратом (например, схемы с АГ, с БГС, с «башней» и т. д.), определяющим особенности всей схемы производства.



Применительно к удобрениям фазовый переход — это прежде всего кристаллизация, но проходит она в специфических условиях. Рост кристаллов ограничен во времени, идет в условиях бурно нарастающего пересыщения в результате удаления жидкой фазы, из-за чего увеличение размера частиц происходит в основном путем срачивания или механического сцепления кристаллов. Возникает ряд особенностей, отличающих этот процесс от массовой кристаллизации из больших объемов растворов (см. гл. 2) и позволяющих выделить его в самостоятельный процесс — гранулирование.

Процессы сушки и охлаждения, в том числе и минеральных удобрений, подробно изложены в ряде работ [139—141] и здесь затрагиваются только как сопутствующие гранулированию.

## 5.1. МЕТОДЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Гранулирование — это совокупность физико-химических и физико-механических процессов, обеспечивающих формирование частиц определенных размеров, формы, структуры и физических свойств. В общем случае гранулирование включает следующие технологические стадии: подготовку исходного сырья (дозирование и распределение компонентов); собственно гранулирование (агрегирование, насаивание, кристаллизация, уплотнение и др.); стабилизацию структуры (сушка, термостатирование, полимеризация и др.); выделение товарного продукта (классификация по размерам, дробление крупных фракций).

Гранулирование осуществляют из жидкой, твердой, газообразной фаз, а также из любой их комбинации. Образование твердых частиц необходимого размера при гранулировании происходит либо мгновенно, либо постепенно. Поэтому различают процессы гранулирования, протекающие без изменения размеров частиц во времени, с изменением размеров частиц во времени и смешанного типа. В зависимости от требований, предъявляемых к гранулометрическому составу продукта, получаемые при гранулировании мелкие частицы либо возвращают на переработку (ретурный процесс), либо не возвращают (безретурный процесс).

Для гранулирования материалов в отечественной и зарубежной практике применяют различные методы [142—147], которые можно классифицировать следующим образом:

- окачивание (формирование гранул, достигаемое агрегированием и насаиванием частиц с уплотнением структуры);

- диспергирование жидкости в свободный объем или нейтральную среду (образование и отвердевание капель жидкости при охлаждении в газе или жидкости);

диспергирование жидкости на поверхность гранул во взвешенном состоянии (кристаллизация тонких пленок в результате их обезвоживания или охлаждения на поверхности гранул);

диспергирование жидкости в активную среду (формирование и отвердевание частиц в результате образования нового вещества в свободном объеме или на поверхности гранул);

чешуирование (охлаждение жидкости на инородной поверхности с последующим дроблением полученной пленки);

прессование (получение плиток, брикетов, таблеток из сухих порошков с последующим дроблением и рассевом прессата);

формование, или экструзия (продавливание пастообразной массы через отверстия, дробление и упрочнение жгута);

спекание (нагрев с образованием агломератов, их охлаждение, дробление и рассев);

конденсация, или десублимация (образование твердых частиц из газа, их насаивание и агрегирование).

В промышленности минеральных удобрений азотсодержащие продукты гранулируют в основном методом диспергирования и охлаждения расплава в полых грануляционных башнях. Так получают нитрат аммония, карбамид. Сульфат аммония гранулируют прессованием или в псевдооживленном слое. Единственным методом гранулирования калийных удобрений является пока прессование; в стадии разработки находятся новые способы, основанные на окатывании. Медленно действующие микроудобрения гранулируют методами спекания или прессования.

Фосфорсодержащие удобрения, включая и комплексные, гранулируют следующими методами:

окатыванием, в том числе одновременно с диспергированием пульпы на поверхность гранул (большая часть фосфорсодержащих удобрений);

диспергированием пластов и охлаждением их в грануляционных башнях;

прессованием сухих порошков и тукосмесей;

диспергированием пульпы в псевдооживленный слой.

Рассмотрим подробнее названные методы.

## 5.2. ГРАНУЛИРОВАНИЕ ОКАТЫВАНИЕМ

### 5.2.1. МЕХАНИЗМ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ

Процесс гранулирования методом окатывания состоит из ряда стадий: смешение исходного порошка с частицами ретур и связующим; образование гранул из мелких частиц (с участием жидкой фазы связующего) и при дроблении комков; окатывание и уплотнение гранул в результате их перемещения по поверхности аппарата; упрочнение связей в результате перехода жидкой фазы в твердую, т. е. стабилизация структуры гранулы.

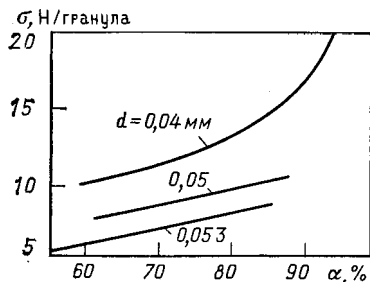


РИС. 5-1. Зависимость прочности гранул железорудных материалов  $\sigma$  от содержания мелких фракций  $\alpha$  различных размеров  $d$

На всех стадиях происходит изменение распределения частиц по размерам, т. е. идет процесс формирования гранул, интенсивность которого зависит от технологии, аппаратного оформления процесса гранулирования и свойств продукта.

**Стадии смешения компонентов и образования гранул.** При смешении порошка и ретура в качестве связующего применяют различные жидкости, способствующие сцеплению частиц. Чаще всего это дешевые доступные вещества, используемые в технологии данного продукта (вода, раствор продукта, плав одного из компонентов и т. п.). Иногда используют смолы, бентонит, гипс и другие инертные связующие или вещества, способствующие затвердеванию (кристаллизации, полимеризации и т. п.).

Характер капиллярного взаимодействия в слое сыпучего материала определяется количеством воды в точке контакта частиц и числом контактов в единице объема материала. Поскольку в слое, состоящем из реальных частиц, возможны самые различные формы контактов, теоретически можно предсказать лишь общий характер влияния влажности материала на прочность сцепления частиц. Эта зависимость должна иметь экстремальный характер. Показано [148], что сила капиллярного сцепления частиц в объеме увлажненного сыпучего материала тем выше, чем они мельче.

Общая схема взаимодействия жидкости с частицами материала может быть представлена следующим образом. При небольшом содержании мелких фракций в сыпучем материале зазоры между крупными частицами остаются практически свободными. Поэтому сравнительно высокое среднеэффективное расстояние между частицами обуславливает пониженную прочность сцепления.

При увеличении содержания мелких фракций структура материала становится более плотной, прочность гранул возрастает (рис. 5-1) [149]. Положительная роль крупных фракций заключается в том, что они создают своеобразный скелет образца, обладающий значительным сопротивлением воздействию статических и динамических нагрузок. Определенное количество мелких частиц, заполняя промежутки между крупными частицами, уменьшает среднее расстояние между ними. Возникает сила, обеспечивающая сцепление последних и препятствующая изменению жесткой структуры гранулы. Только при определен-

ном соотношении крупных и мелких частиц получается наиболее плотная упаковка и достигается наиболее высокая сила сцепления их в увлажненном материале.

Порошок, подаваемый на гранулирование, имеет, как правило, однородный гранулометрический состав. Крупные частицы поступают с ретуром, отсеянным от продукта, прошедшего обкатку и сушку. Имея разные структуры, частицы ретур и порошка по-разному смачиваются связующим. В общем случае скорость капиллярного всасывания определяется свойствами жидкости (вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением) и материала (радиусом капилляров, природой вещества, состоянием его поверхности).

Процесс формирования гранулы при подаче в гранулятор жидкости можно представить следующим образом. Капля воды, попавшая в слой материала, под воздействием капиллярных сил сразу же начинает распространяться во все стороны, заполняя поры между отдельными частицами. Предельный размер образующихся комочков (зародышей гранул) прямо пропорционален величине капли и обратно пропорционален пористости слоя материала. Влага перестает распространяться в сыпучем материале, как только влажность зародыша достигнет максимальной капиллярной влагоемкости. Это время измеряется несколькими секундами.

Для увлажнения частиц ретур требуется значительно больше времени. Характерные кривые поглощения влаги гранулами двойного суперфосфата диаметром 2—4 мм, помещенными в слой шихты различной влажности с размером частиц 0,1—0,3 мм, приведены на рис. 5-2. Как видно из рисунка, скорость прираще-

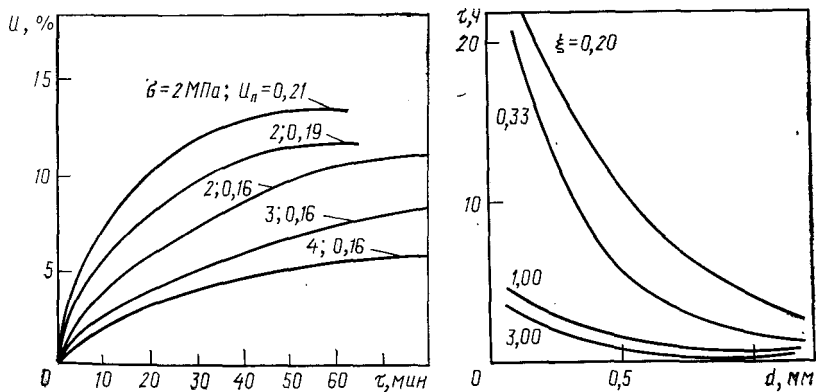


РИС. 5-2. Кривые поглощения влаги гранулами двойного суперфосфата различной прочности  $\sigma$  из порошка с разным влагосодержанием  $U_n$

РИС. 5-3. Зависимость времени гранулирования  $\tau$  от размера частиц ретур сажи  $d$  при различном содержании его в шихте  $\xi$

ния влагосодержания гранулы тем больше, чем выше влажность порошка и меньше прочность гранул, характеризующая их плотность. Наиболее интенсивно влага поглощается гранулами в начальный период.

Из сопоставления времени насыщения влагой порошка и ретура видно, что для ретура оно почти на порядок больше. Следовательно, именно время увлажнения ретура и является определяющим при расчете времени смешения.

При увлажнении одновременно происходит и уплотнение порошка под действием капиллярных сил. Чем мельче частицы и больше поверхностное натяжение жидкости, тем плотнее агрегат. Так, при увлажнении порошка двойного суперфосфата пористость зародыша, образованного вокруг капли, такая же, как и гранулы. Образовавшийся зародыш далее уплотняется при окатывании.

**Стадия окатывания.** Уплотнение частиц методом окатывания достигается в основном при ударах об относительно неподвижный слой материала или стенку гранулятора. В этот момент большая часть кинетической энергии, которую приобрел агрегат при скатывании вниз, расходуется на перемещение частиц и уплотнение гранулы. Очевидно, что величина кинетической энергии определяется не только скоростью скатывания, но и массой гранулы.

Поэтому должен существовать минимальный размер влажного агрегата частиц, при котором он приобретает достаточную кинетическую энергию во время осыпания. Если масса агрегата меньше критической величины, то накопленной энергии не хватит для совершения работы уплотнения, и этот агрегат не сможет стать зародышем гранулы. Влияние размера и числа зародышей на интенсивность уплотнения видно из рис. 5-3 [150].

С увеличением диаметра зародыша и соотношения зародыши — порошок время, необходимое для достижения определенной плотности гранул, уменьшается.

Агрегаты в результате многократных осыпаний и ударов уплотняются, отдельные частицы, перемещаясь, укладываются в них более плотно. При этом избыточная влага выдавливается на поверхность гранулы, в результате чего становится возможным дальнейшее присоединение к ней сухих частиц. По мере приближения частиц друг к другу толщина пленок связанной воды становится все меньше, прочность сцепления возрастает.

Сближение частиц вследствие уменьшения толщины адсорбированных пленок возможно только в том случае, когда избыток воды поглощается, например, в результате присоединения новых частиц к поверхности или поступления влаги внутрь гранулы. При работе гранулятора внутри гранулы образуются водные пленки определенной минимальной толщины, соответствующей величине динамических нагрузок. Как только эта величина

достигается, дальнейшее выделение жидкости на поверхность гранулы прекращается, и она перестает расти, а прочность становится максимальной для данного режима.

Присутствие в шихте сухих плотных частиц ретур приводит к тому, что влага не только выдавливается на поверхность, но и всасывается внутрь гранулы. При одинаковой интенсивности этих процессов гранулы не растут, а при преобладании всасывания над другими процессами может происходить измельчение гранул, поскольку ослабляются связи между ее частицами. Для дальнейшего увеличения размера гранул насаиванием следует извне вводить на их поверхность дополнительное количество жидкости. При значительном содержании ретура в шихте и однократном увлажнении на его поверхности создается временный избыток жидкой фазы, в результате чего происходит рост гранул, хотя данного количества жидкости явно не хватает для устойчивого ведения процесса гранулирования. В дальнейшем частицы ретура продолжают поглощать жидкость. По истечении определенного времени на поверхности частиц ретура жидкости уже не хватает, и агломераты разрушаются.

Однократное введение требуемого количества жидкости приводит к чрезмерному увеличению влажности шихты и образованию крупных комков. Следовательно, для получения гранул требуемого размера шихту надо увлажнять постепенно с учетом кинетики влагопоглощения.

Как правило, время насыщения гранул влагой значительно превышает время, необходимое для окатывания гранул при выбранных динамических нагрузках. Для поддержания на поверхности гранул оптимальной влажности следует увлажнять шихту в течение всего периода окатывания.

В момент переката гранулы через частицу порошка происходит толчок в направлении центра гранулы. Развивающееся при этом давление достигает десятков мегапаскалей (сотен атмосфер) и способствует формированию плотных гранул [151]. На поверхности перекачиваемой гранулы возникает не только толчок, но и срезающее усилие. Часть неровностей гранулы не выдерживает этих напряжений и разрушается, а прочно прилипшие зерна вдавливаются внутрь, что способствует образованию сферических гранул. Как показали расчеты [151], частицы будут вдавливаться, если их размер в 12,5 и более раз меньше радиуса катящейся гранулы, в противном случае диаметр гранулы увеличивается.

Максимальный размер частиц, увлекаемых катящейся гранулой, определяется из следующих соображений. Обязательным условием насаивания частиц на ретур является вращательное движение последнего по окатываемой поверхности. Прекратить вращение гранулы может сила, равная силе, или большая, чем сила скатывания ( $F_{ск}$ ). Последняя при движении по наклонной

поверхности с углом к горизонту  $\beta_d$  равна  $m_{гр} g \sin \beta_d$ . С учетом силы трения  $F_{ск} = m_{гр} g (\sin \beta_d - \sin \beta_{гр})$ , где  $\beta_d = \beta + \beta_{гр}$  ( $\beta$  — угол трения в покое,  $\beta_{гр}$  — дополнительный угол наклона, обеспечивающий гранулирование материала и поддерживаемый режимом вращения гранулятора).

При точечном контакте сферической гранулы с поверхностью материала и вращательном движении по ней без проскальзывания, тормозящая сила создается за счет тангенциальной к поверхности гранулы составляющей сил тяжести налипающих частиц порошка.

За однократное прокатывание на гранулу налипает один ряд частиц. Часть их, расположенная на задней полусфере гранулы, вызывает тормозящую силу:

$$F_{тор} = \int_0^{\pi} m_{ч} g \sin \gamma d\gamma = 2m_{ч} g, \quad (5.1)$$

где  $\gamma$  — угол поворота гранулы при вращении;  $m_{гр}$ ,  $m_{ч}$  — масса гранулы и частицы.

Условие вращения гранулы, т. е. процесса наслипания:

$$F_{ск} > F_{тор}$$

или

$$m_{гр}/m_{ч} = 2/[\sin(\beta + \beta_{гр}) - \sin \beta]. \quad (5.2)$$

Для минеральных удобрений в условиях промышленного гранулирования  $m_{гр}/m_{ч} > 8-25$  из расчета с привлечением данных по углам скатывания в барабане [148].

Максимально возможный размер увлекаемых катящейся гранулой частиц зависит от их числа. Центральный угол охвата одной налипшей на гранулу частицы равен

$$\gamma = 2 \arcsin [d_{ч}/(d_{гр} + d_{ч})]. \quad (5.3)$$

Число налипших частиц:  $n = \pi/\gamma$ , а их общая присоединенная к грануле масса:  $\rho d_{ч}^3 n/6$ .

С учетом уравнения (5.2)

$$m_{гр}/m_{ч} > (d_{гр}/d_{ч})^3 \{2 \arcsin [d_{ч}/(d_{гр} + d_{ч})]\}/\pi, \quad (5.4)$$

где  $d_{гр}$ ,  $d_{ч}$  — эквивалентный размер частиц ретура и порошка.

Из уравнения (5.4) по заданному  $d_{гр}$  определяют  $d_{ч}$ . Для промышленного производства удобрений по расчету  $d_{гр}/d_{ч} = 7-8$ . В действительности из-за неточечного контакта гранул и порошка эта величина еще больше.

Таким образом, необходимым условием действия механизма наслоения при достаточной когезии частиц является определенное соотношение размеров гранул и частиц. Его уменьшение приводит к прекращению окатывания и к комкованию сползающих по наклонной поверхности слипшихся частиц.

Минимально необходимое для наслипания количество ретура с частицами размером, рассчитанным по уравнению (5.4), определяется из предположения, что скатывающийся в барабане слой материала сплошь покрыт ретуrom, объем монослоя которого равен

$$V_{ск.р} = [2R_0 \sin(\varphi/2)/d_{гр}] (\pi d_{гр}^3/6), \quad (5.5)$$



т. е. содержание ретура в скатывающемся слое, а следовательно, и в барабане равно  $\xi_{\min} = V_{\text{ск.р}}/s_{\text{ск}}d_{\text{гр}}$ , где  $R_6$  — радиус вращающегося барабана;  $\varphi$  — центральный угол охвата засыпки материала в барабане (рад);  $s_{\text{ск}}$  — площадь поперечного сечения скатывающегося в барабане материала.

Из работы [152] следует, что  $s_{\text{ск}} = s_{\text{об}}(1 - \psi)$ , где  $s_{\text{об}} = (R_6^2/2)(\varphi - \sin \varphi)$  — площадь заполненного сечения барабана;  $\psi$  — коэффициент, зависящий от режима вращения барабана.

Тогда

$$\xi_{\min} = [2\pi d_{\text{гр}} \sin(\varphi/2)]/3R_6(\varphi - \sin \varphi)(1 - \psi). \quad (5.6)$$

Из анализа уравнения (5.6) видно, что необходимое для насаивания минимально допустимое содержание ретура возрастает с уменьшением диаметра и увеличением частоты вращения барабана, а также с увеличением размера частиц ретура.

Структура гранулы уплотняется постепенно под действием большого числа ударов с разных сторон, в результате чего взаимное перемещение частиц происходит только на тех участках, где в данный момент сила сцепления имеет минимальное значение. Другими словами, работа уплотнения совершается весьма экономично. Очевидно, что динамические нагрузки в грануляторе не должны превышать допустимые, т. е. напряжения в грануле не должны быть разрушающими. Показано [153], что предел прочности агломератов на разрыв при данной величине сил сцепления  $F$  может быть определен соотношением  $G_z = (1 - \epsilon)F/\epsilon d^2$ , где  $\epsilon$  и  $d$  — пористость и размер агломерата.

**Стадия стабилизации структуры гранулы.** Связи между частицами, уплотненными в процессе окатывания, в значительной мере обусловлены силами поверхностного натяжения жидкости. Эти связи обеспечивают достаточную пластичность материалу и позволяют в широких пределах изменять форму гранулы без ее разрушения. Для получения готового продукта необходимо упрочнить связи, придав большую жесткость полученной структуре, что достигается удалением жидкой фазы или переводом ее в твердую фазу.

Одним из наиболее распространенных способов упрочнения гранул является сушка. При удалении влаги из растворимых в ней материалов одновременно происходит и кристаллизация твердой фазы. Сушка может проходить за счет тепла химической реакции. В этом случае кристаллы образуются не только в результате сушки, но и вследствие образования нового вещества. Твердая фаза может образовываться и без изменения массы шихты, например при охлаждении или полимеризации жидкости.

В процессе удаления из гранулы жидкой фазы может происходить не только упрочнение структуры, но и ее разрушение. При интенсивной сушке и некоторых химических реакциях разрушается большое количество газовой фазы. Газ, выходя наружу, значительно изменяет структуру материала, увеличивает пористость, разрушает образовавшиеся связи. Возникновение новых кристаллов и перекристаллизация веществ, вызванная изменени-

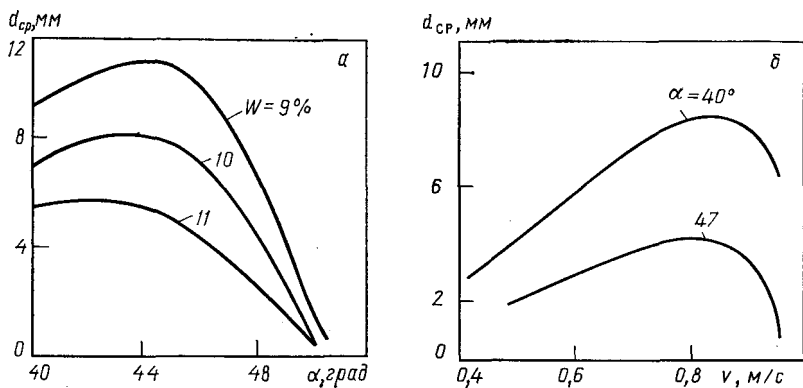


РИС. 5-4. Зависимость среднего диаметра получаемых гранул  $d_{cp}$  от различных параметров:

а — от угла наклона чаши  $\alpha$  при различной влажности гранул  $w$ ; б — от скорости движения чаши  $v$  при различном угле наклона чаши  $\alpha$

ем температуры, также приводит к нарушению начальной структуры. Следовательно, не всегда оправданы повышенные требования к структуре гранул, образуемых на стадии уплотнения, поскольку при последующей операции удаления жидкой фазы происходит перестройка структуры. В этом случае целесообразно обе операции совмещать, причем особенно важно, чтобы предыдущие стадии смешения и образования гранул были закончены.

Таким образом, завершающая стадия гранулообразования при окатывании сопровождается тепломассообменными процессами, приводящими к стабилизации структуры гранул.

### 5.2.2. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ГРАНУЛИРОВАНИЯ

Основные конструктивные размеры гранулятора (диаметр, длина обечайки или высота борта, угол наклона), а также режим его работы (коэффициент заполнения и частота вращения аппарата, время пребывания в нем материала) определяют в конечном итоге скорость и число соударений гранул, т. е. являются динамической характеристикой процесса окатывания. Чем больше число соударений, т. е. фактически больше время пребывания при допустимой скорости скатывания, тем плотнее и больше гранулы. С увеличением скорости скатывания размер гранул вначале растет, а затем, когда скорость превысит допустимую для данного размера гранул, происходит их измельчение.

Так, скорость скатывания на тарельчатом грануляторе возрастает с ростом частоты вращения и угла наклона, что приводит к соответствующему изменению диаметра гранул (рис. 5-4 а, б) [154]. На рис. 5-5 показана зави-

симость удельного объема сажки от времени гранулирования. С увеличением частоты вращения барабана скорость уплотнения сажки возрастает. Иными словами, влияние динамических факторов на плотность и размер гранул определяется их влиянием на скорость скатывания и число соударений гранул.

При одинаковых динамических нагрузках гранулометрический состав различных продуктов неодинаков, что объясняется их физическими свойствами. Размер гранул зависит от технологического режима гранулирования, а именно — от химического состава материала и связующего, их количественного соотношения, температуры и гранулометрического состава шихты.

Поскольку движущая сила процесса гранулообразования [ $P - P_0$  в уравнении (5.9)] определяется наличием жидкой фазы, изменение ее содержания, очевидно, существенно влияет на процесс гранулирования. С увеличением содержания связующего возрастает плотность и прочность гранул, уменьшаются требуемые динамические нагрузки и время окатывания, что объясняется большей пластичностью материала, позволяющей частицам смещаться одна относительно другой и перестраивать структуру. Зависимость прочности сухих гранул от влажности и температуры шихты при гранулировании приведена на рис. 5-6.

Как отмечается во многих работах [148, 155, 156 и др.], основное влияние на размер получаемых гранул оказывает соотношение жидкость : твердое вещество ( $Ж : Т = Р$ ). Значение  $Ж$  складывается из количества жидкой фазы, вводимой извне и образующейся внутри системы. Для веществ, нерастворимых в связующем,  $P$  целиком определяется содержанием последнего в шихте. Если связующее — вода, то  $P = U$ , где  $U$  — влагосодер-

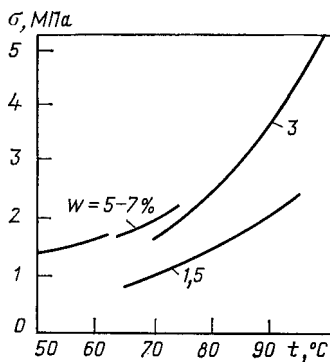
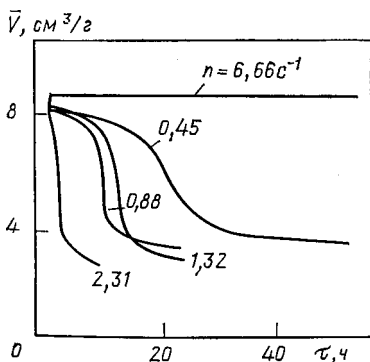


РИС. 5-5. Зависимость удельного объема сажки  $\bar{V}$  от времени гранулирования  $\tau$  в барабане диаметром 117 мм при различной частоте его вращения  $n$

РИС. 5-6. Зависимость прочности на сжатие сухих гранул  $\sigma$  от температуры гранулирования карбоаммофоски  $t$  при различной влажности шихты  $w$

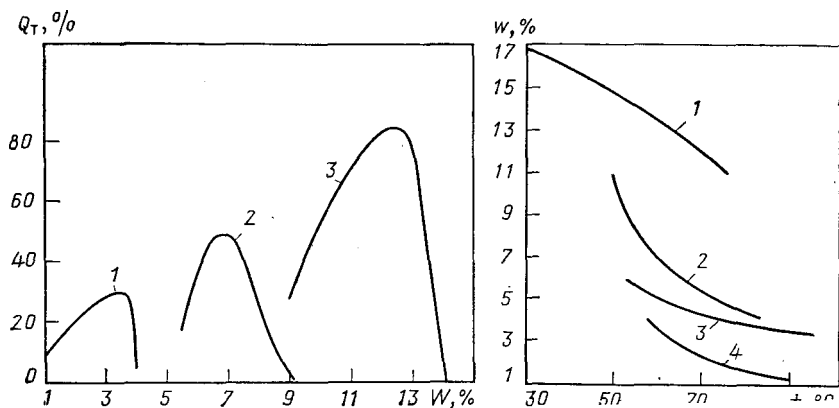


РИС. 5-7. Зависимость выхода товарной фракции  $Q_T$  от влажности  $w$  гранулируемой при температуре 65°C шихты для различных удобрений: 1 — карбоаммофоска; 2 — аммофос; 3 — суперфосфат

РИС. 5-8. Зависимость оптимальной влажности  $w$  от температуры гранулирования  $t$  для различных удобрений:

1 — карбоаммофоска; 2 — нитроаммофоска; 3 — аммофос; 4 — суперфосфат

жение. Для растворимых веществ величина  $P$  зависит от коэффициента растворимости  $s_p$ :

$$P = U(1 + s_p) / (1 - U s_p), \quad (5.7)$$

Интервал значений  $P$ , при которых возможно окатывание, для каждого материала вполне определенный. С увеличением растворимости уменьшается необходимое для гранулирования влагосодержание. Измерение растворимости связано со значительными трудностями. На практике целесообразнее определять не растворимость смеси солей, а технологические показатели (влагосодержание, температуру и т. п.), обеспечивающие гранулообразование данного продукта.

Оптимальные значения  $P$  (такие, когда наблюдается максимальный выход целевой фракции) имеют очень узкий интервал, за пределами которого либо окатывания не происходит, либо идет спонтанное слипание. Как видно из графика (рис. 5-7), незначительное изменение влажности шихты различных удобрений приводит к резкому снижению выхода целевой фракции.

Оптимальное содержание жидкой фазы изменяется в зависимости от фракционного состава исходного сырья. С уменьшением тонины помола уменьшаются пористость материала и количество жидкости, необходимой для заполнения пор. Для гранулирования при грубом помоле необходимо больше связующего, чем при тонком. Экспериментально установлено [157], что с увеличением удельной поверхности на 10 м<sup>2</sup>/кг оптимальная влажность уменьшается на 1,45%.

Большое значение для процесса гранулирования имеет состояние поверхности частиц. При измельчении поверхность имеет неупорядоченное расположение молекул, аморфна и активна в отношении явлений адгезии. Поверхностная активность снижается в присутствии примесей, во время сушки или длительного хранения.

При одинаковой влажности шихты размер гранул зависит от равномерности распределения связующего. Локальное переувлажнение шихты приводит к образованию крупных гранул и комков, в то время как часть шихты выгружается в виде порошка, т. е. возрастает неравномерность гранулометрического состава.

На равномерность увлажнения в большой мере влияет метод распыливания жидкости. При грубом диспергировании образуются крупные капли, вокруг которых возникают комочки. При хорошем перемешивании и мелкодисперсном распыливании жидкости происходит гомогенизация шихты, что обеспечивает узкий гранулометрический состав продукта. Иногда, в отсутствие центров гранулообразования — зародышей гранул, шихту на начальной стадии увлажняют крупными каплями при расчетной влажности, на 3—4% меньшей оптимальной, а остальную часть влаги вводят по длине барабана или в область, где преобладает мелкая фракция при гранулировании на тарелке.

Жидкая фаза образуется внутри системы в виде раствора или плава. Суммарное количество жидкости в системе рассчитывают по значению  $P$ :

$$P = (U + U_{sp} + i) / (1 - U_{sp} - i) \quad (5.8)$$

(где  $i$  — доля твердой фазы, перешедшей в плав).

На растворимость и содержание плава влияет температура, поэтому для поддержания постоянной величины  $P$  с ростом температуры требуется снижать подачу жидкой фазы извне, поскольку она образуется внутри системы. Следовательно, влажность и температура при гранулировании взаимосвязаны. Так, с повышением температуры аммофоса от 50 до 85°C оптимальная влажность уменьшается с 10,5 до 4%. Аналогичные зависимости, полученные для ряда других продуктов, видны из рис. 5-8.

Повышение температуры шихты приводит к увеличению доли жидкой фазы в общем объеме материала независимо от внешних факторов (качества диспергирования жидкости и перемешивания материала). В результате получается более узкий гранулометрический состав продукта, т. е. увеличение доли жидкой фазы, образуемой внутри системы, приводит к повышению выхода товарной фракции (рис. 5-9).

С повышением температуры изменяются не только оптимальное содержание, но и такие свойства жидкой фазы, как вязкость и поверхностное натяжение. С уменьшением вязкости текучесть

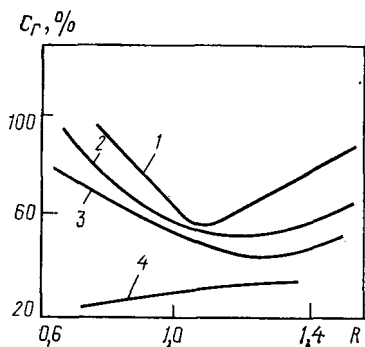
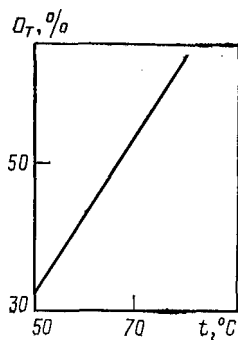


РИС. 5-9. Зависимость выхода товарной фракции аммофоса  $Q_T$  от температуры гранулирования  $t$

РИС. 5-10. Зависимость связующей способности  $C_T$  от молярного соотношения  $R=N:P$  в суспензиях фосфатов аммония, полученных из различного фосфатного сырья:

1 — сенегальский фосфорит; 2 — марокканский фосфорит; 3 — израильский фосфорит; 4 — термическая фосфорная кислота

жидкости увеличивается, а ее удельный расход на смачивание поверхности для получения гранул заданного размера уменьшается. С уменьшением поверхностного натяжения уменьшается удельная сила связи между частицами. Суммарный эффект от этих явлений приводит к увеличению сил связи между частицами при повышении температуры и уменьшению требуемого для данного гранулометрического состава количества жидкой фазы.

Уменьшение вязкости и поверхностного натяжения жидкости облегчает взаимное перемещение частиц при механическом воздействии на гранулу. В результате этого с повышением температуры при окатывании образуются более плотные гранулы, о чем косвенно свидетельствует увеличение их прочности. Так, при увеличении температуры с 40 до 70 °C при прочих равных условиях прочность гранул аммофоса влажностью 0,8% возрастает с 3,5 до 6,0 МПа, а прочность гранул суперфосфата при влажности 3,5% — с 1 до 2 МПа.

Таким образом, повышение температуры при гранулировании позволяет получить более прочные гранулы и снизить содержание влаги в шихте, поступающей на сушку. Последнее приводит к увеличению производительности всей технологической линии без изменения влагосъема в сушильном барабане.

Увеличение температуры гранулирования имеет предел, определяемый для каждого вида продукта температурой его разложения. Так, сложные минеральные удобрения гранулируют при 75—110 °C, выше которой наблюдаются значительные потери аммиака.

Поскольку целесообразность увеличения температуры гранулирования очевидна, представляет интерес способ нагрева шихты. Установлено, что нагрев наиболее эффективен на стадии окатывания, так как на стадии увлажнения жидкая фаза присутствует в основном на поверхности частиц и повышение температуры приводит к комкованию. При последующем окатывании образовавшихся гранул влага частично уходит с поверхности частиц и недостаток ее хорошо компенсируется нагревом [158].

Нагревают либо стенки гранулятора, либо саму шихту. Наиболее прост и эффективен метод подвода тепла с твердой и жидкой фазами гранулируемого продукта, а также с паром. Последний, смешиваясь с гранулируемым материалом, конденсируется и, нагревая шихту, одновременно увлажняет ее. Введение дополнительного количества влаги с паром наиболее целесообразно в случае, если по технологии связующим является вода.

При гранулировании суперфосфата шихту в грануляторе обычно увлажняют водой до содержания ее 16—18%. Температура гранулирования 20—40 °С. Вводя в гранулятор пар, удается уменьшить расход воды, повысить температуру шихты до 60—70 °С и снизить ее влажность до 11—13% [159, 160]. Это приводит к повышению производительности технологической линии на 15—20% и увеличению прочности гранул.

Для повышения температуры в зону гранулирования вместо пара подают также горячую воду, стоки системы абсорбции, дымовые газы, вещества, реагирующие с выделением тепла. Наиболее эффективно проведение экзотермической реакции, поскольку тепло выделяется равномерно по всей шихте и в момент воздействия динамических нагрузок, что исключает локальные перегревы и потери тепла. В производстве минеральных удобрений широко используют реакцию аммонизации кислот и гидросолей (кислых солей). В результате химической реакции, например в аммонизаторе-грануляторе (АГ), меняется химический состав материала шихты, а следовательно, и условия гранулирования.

Из рис. 5-10 [145] видно, что связующая способность пульпы, т. е. ее адгезионные свойства, зависят не только от молярного соотношения аммиака и фосфорной кислоты, но и от химического состава сырья. Чем больше примесей ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.) в кислоте, из которой получены фосфаты аммония, тем лучше протекает гранулообразование. Из-за отсутствия примесей в термической фосфорной кислоте ее связующие свойства ухудшаются, что вызывает определенные трудности при гранулировании удобрений, в состав которых входят соли, полученные на основе этой кислоты.

Материальные и тепловые балансы получения продукта могут быть такими, что в зоне гранулирования будут создаваться неоптимальные условия, например избыток жидкой фазы. Так, в производстве нитроаммофоски одновременно используют связующие и сыпучие компоненты нескольких видов, соотношение которых регламентируется требованиями к химическому составу продукта. Поэтому регулирование содержания жидкой фазы в гранулируемой шихте возможно только изменением ее температуры или добавлением сухого материала, которым может служить ретур. Однако возврат его на гранулирование в больших количествах при высоких температурах нецелесообразен, так как это приводит к перегрузкам внутрицехового транспорта. Для создания оптимальных условий предпочтительнее снижать температуру гранулирования, охлаждая ретур [161].



При введении в шихту сухого ретура содержание жидкой фазы на поверхности его частиц значительно выше, чем в среднем по всему объему материала. Чем больше ретур и чем он крупнее, тем меньше поверхность частиц шихты и выше ее влагосодержание в начальный момент, т. е. до того, как жидкость перераспределится по всему объему гранулы. Влияние размера частиц и количества ретура на диаметр гранул особенно заметно при большом влагосодержании шихты, поскольку в этом случае незначительное изменение влагосодержания приводит к существенному изменению диаметра гранул, заданную величину которого можно получить при различных влагосодержаниях шихты, варьируя размер и число частиц ретура. При постоянных размерах гранул ретура и продукта с увеличением количества ретура влагосодержание шихты должно уменьшаться. Чем больше диаметр гранул ретура, тем меньше должно быть его количество при постоянной средней влажности шихты.

Следует заметить, что описанные закономерности справедливы при введении сухого ретура во влажный порошок. Если же зародыши гранул состоят из предварительно увлажненного по всему объему материала, то влияние их количества на гранулометрический состав продукта иное, а именно — при прочих равных условиях чем больше ретура, тем меньше диаметр гранул продукта.

Гранулирование при повышенных температурах, сопровождаемое химической реакцией, характеризуется тепломассообменом. При этом удаление жидкой фазы обеспечивается испарением и кристаллизацией, изменяются условия гранулирования, образовавшиеся между частицами связи фиксируются, препятствуя разрушению гранул, и процесс гранулообразования завершается быстрее. Следовательно, сокращается время окатывания, что усложняет регулирование процесса.

Из рассмотрения зависимости гранулометрического состава продукта от различных технологических показателей видно, что их влияние сводится к изменению соотношения  $JH : T$  в гранулируемом материале, причем параметры рабочих режимов взаимосвязаны и имеют узкие пределы, что существенно затрудняет эксплуатацию грануляторов в промышленности. Большая чувствительность к содержанию жидкости в материале является основным и очень существенным недостатком гранулирования методом окатывания. Часто бывает очень трудно выдержать режим в требуемом интервале параметров. Да и в этом интервале выход целевой фракции не всегда соответствует предъявляемым требованиям. Поэтому целесообразно регулировать процесс комплексным изменением нескольких параметров (например, температуры и влажности шихты).

В технике гранулирования минеральных удобрений наиболее благоприятен режим, при котором средний размер гранул изме-

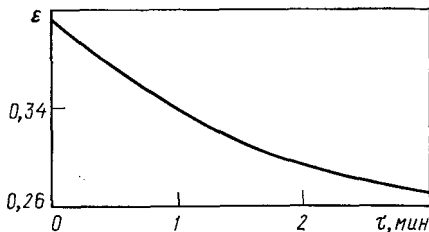
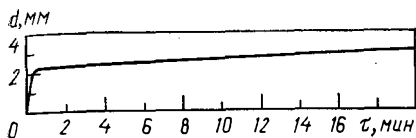


РИС. 5-11. Зависимость среднего диаметра гранул двойного суперфосфата  $d$  от времени гранулирования  $\tau$

РИС. 5-12. Зависимость пористости гранул аммофоса  $\varepsilon$  от времени гранулирования  $\tau$

няется только в начальный момент, а затем при окатывании и уплотнении гранул он изменяется незначительно.

Так, при гранулировании двойного суперфосфата в промышленных условиях гранулометрический состав (средний размер гранул  $d_{ср}$ ) формируется в первые 2—3 мин, а затем рост  $d_{ср}$  резко замедляется, хотя и происходит рост мелких и измельчение крупных гранул (рис. 5-11). Изменение  $d_{ср}$ , вызванное уплотнением, также невелико (рис. 5-12). Необходимое для окатывания время определяется только динамическими усилиями, действующими на гранулу, и требуемой их плотностью, а средний диаметр гранул продукта определяется технологическими параметрами процесса, т. е., в конечном итоге, относительным содержанием жидкости  $P$ . Изменение среднего размера гранул в зависимости от  $P$  показано на рис. 5-13. Диаметр гранул растет вначале медленно, а затем все быстрее, и при влагосодержании, соответствующем началу их массового слипания в комки, незначительное повышение  $P$  приводит к резкому увеличению гранул.

Для расчета среднего диаметра образующихся гранул справедливо уравнение [162]

$$\bar{d} = d_0 \exp m(P - P_0)^n, \quad (5.9)$$

где  $d_0$  — средний диаметр частиц шихты при содержании жидкости  $P_0$ ;  $P_0$  — минимальное содержание жидкости, при котором начинается гранулообразование;  $m$  — экспериментальный коэффициент для аммофоса, простого и двойного суперфосфата, при 20 °С равный соответственно 23, 68 и 129;  $n = \text{const} = 1.7$ .

Коэффициент  $m$  зависит от вещества, а коэффициент  $n$  характеризует свойства жидкой фазы, изменяющиеся с изменением температуры, что видно из рис. 5-14.

С учетом влияния количества  $\xi$  и размера гранул  $d_p$  ретура уравнение (5.9) принимает вид:

$$\bar{d}_{rp} = d_0 \exp m \left[ \frac{P}{1 - \xi + \xi (d_0/d_p)} - P_0 \right]^n. \quad (5.10)$$

По уравнению (5.10) рассчитывают средний диаметр гранул. Однако продукт характеризуется распределением гранул по размерам. При хаотическом слипании частиц это распределение описывается уравнением вида

$$\rho(d) = [\lambda^n / \Gamma(\eta)] d^{\eta-1} \exp(-\lambda d), \quad (5.11)$$

где  $\rho(d)$  — плотность распределения гранул по размерам;  $d$  — диаметр гранул;  $\lambda$ ,  $\eta$  — параметры распределения;  $\Gamma(\eta)$  — гамма-функция  $\eta$ .

Поскольку  $\lambda = \eta/\bar{d}$ , где  $\bar{d}$  — математическое ожидание распределения  $p(d)$ , из уравнения (5.11) получим

$$p(d) = [\eta^n/\Gamma(\eta)] (1/\bar{d}) (d/\bar{d})^{\eta-1} \exp(-\eta d/\bar{d}), \quad (5.12)$$

где

$$\eta = 1/\delta^2. \quad (5.13)$$

Распределение гранул продукта по размерам характеризуется не только математическим ожиданием, но и коэффициентом вариации  $\delta$ . Экспериментально установлено, что чем крупнее гранулы, тем более однороден фракционный состав, т. е. тем меньше значение  $\delta$ . Однако при диаметре гранул удобрений более 4,5 мм коэффициент вариации постоянен и равен 0,11.

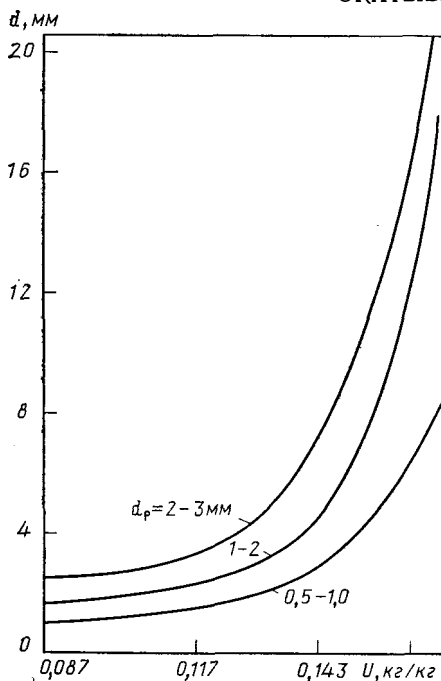
При изменении среднего диаметра гранул от 0 до 4,5 мм, т. е. в пределах размеров товарной фракции удобрений, зависимость  $\delta$  от параметров процесса можно свести к влиянию среднего диаметра следующим образом:

$$\delta^2 = 0,144 - 0,029\bar{d}. \quad (5.14)$$

Решая совместно уравнения (5.10) — (5.14), гранулометрический состав продукта рассчитывают в зависимости от параметров процесса.

Чтобы успешно вести процесс гранулирования, необходимо для каждого конкретного вещества экспериментально подобрать режим, руководствуясь изложенными выше данными. Для облегчения подбора режима гранулирования аналогичных по свойствам веществ в табл. 5,1 приведены данные по окатыванию некоторых минеральных удобрений.

### 5.2.3. АППАРАТЫ ДЛЯ ГРАНУЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ

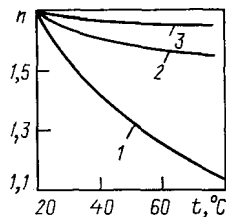


Грануляторы, в которых происходит окатывание материала, по типу движения рабочей поверхности делятся на ротационные и вибрационные. Ротационные аппараты бывают барабанные, тарельчатые (дисковые, чашевые), центробежные, лопастные.

Барабанный гранулятор (рис. 5-15) представляет собой горизонтальный или наклоненный под углом  $1-2^\circ$  в сторону выгрузки цилиндр с закрепленными на

РИС. 5-13. Зависимость среднего диаметра гранул  $d$  от влагосодержания шихты двойного суперфосфата  $U$  при содержании в ней 30% ретурта с различным размером частиц  $d_p$

РИС. 5-14. Зависимость коэффициента  $n$  от температуры гранулирования  $t$  для различных удобрений:  
1 — аммофос; 2 — двойной суперфосфат; 3 — суперфосфат



нем бандажми и венцовой шестерней, через которую передается крутящий момент от электродвигателя. С торцов барабан снабжен загрузочной и разгрузочной камерами, герметизирующими объем гранулятора. Через загрузочный патрубок вводят шихту или сухой порошок. В последнем случае для подачи связующего в головной части барабана над слоем материала установлены распределители жидкости.

При вращении барабана материал за счет трения о его стенки поднимается на некоторую высоту. Как только наклон поверхности слоя превысит угол естественного откоса, избыток материала начнет осыпаться вниз, стремясь расположиться под первоначальным углом. При этом центр тяжести слоя остается на одном месте, а вокруг него вращается материал: около стенки он поднимается вверх, а по свободной поверхности сыпается вниз. Характерной особенностью такого движения (в режиме переката) является отсутствие у частиц параболического участка траектории, т. е. движение частиц с режима кругового перемещения сразу переходит на режим сыпания. Объем материала при движении в этом режиме примерно на 10% больше объема в неподвижном состоянии.

Кроме режима переката различают также водопадный и циклический режимы, характеризующиеся наличием участков траектории свободного полета. Оба эти режима непригодны для смешивания и гранулирования ввиду небольшого градиента скорости отдельных элементарных потоков. Для гранулирования наиболее эффективен режим переката, в котором основная масса сыпучего материала движется по круговым траекториям со скоростью, равной угловой скорости вращения самого барабана.

Достигнув высшей точки, материал, слоем определенной толщины, начинает сыпаться вниз. Нижележащие слои переходят на круговые траектории, расположенные ближе к центру барабана, а верхние слои переходят на траектории большего радиуса. Такое распределение потока сыпавшихся частиц создает условия для повторения описанной картины, т. е. каждый элементарный слой как бы вращается вокруг неподвижной точки. Совокупность этих точек образует линию раздела поднимающегося и скатывающегося слоев.

Эпюра скоростей движения отдельных элементарных сравнительно медленно смешивающихся друг с другом слоев материала относительно внешней системы координат изображена на рис. 5-16. Величины линейных скоростей определяются частотой вращения барабана и силами трения отдельных слоев материала один о другой.

Чем больший коэффициент трения имеет частица, тем быстрее она теряет свою скорость при сыпании и тем быстрее переходит на круговой участок пути, т. е. переходит на траекторию вращения меньшего радиуса. Вследствие этого вблизи линии раздела зон подъема и скатывания происходит постепенное накопление наиболее мелких фракций.

Таблица 5.1. Показатели работы аппаратов для гранулирования

Гранулируемый материал	Гранулятор	Характеристика			
		объем, м <sup>3</sup>	диаметр, м	длина, м	ширина, м
Суперфосфат	Барабанный	13,6— 20,0	1,8—12	8—12	—
Суперфосфат с микроэлемент- ным связующим	Тарельчатый	3,4—7,5	3,3—4,0	0,4—0,6	—
	Барабанный	20	1,8	8	—
Двойной суперфос- фат	Барабанный	25	1,8	10	—
Аммонизирован- ный суперфосфат	Лопастный (двух- вальный)	4,6	—	—	—
	Тарельчатый	4,1	3,6	0,4	—
	Аммонизатор-гра- нулятор	11,5—25	1,4—1,8	7,5—10	—
	Аммонизатор-гра- нулятор	100	4	8	—
Аммофос	Лопастный (одно- вальный)	3	—	3	0,9
	Аммонизатор-гра- нулятор	75	4	6	—
	Лопастный (двух- вальный)	4	—	2,5	1,6
Карбоаммофоска	Тарельчатый	0,05	0,5	0,08	—
	Лопастный (двух- вальный)	0,15	—	1,65	0,3
	Смеситель+бара- банный	0,5	0,72	1,2	—
Нитроаммофоска	Лопастный (одно- вальный)	4	—	4,3	0,8
Нитрофос	Лопастный (двух- вальный)	5,7	—	3,6	1,6
Нитроаммофос	Тарельчатый	7,5	4,4	0,5	—
Карбамид	Тарельчатый	0,08	1,0	0,1	—
Сульфат аммония	Тарельчатый	0,08	1,0	0,1	—
кристаллический					
Сульфат аммония	Тарельчатый	0,08	1,0	0,1	—
дробленый					
Полифосфаты ам- мония	Лопастный (двух- вальный)	0,15	—	1,65	0,3
Тукосмеси: суперфосфат+ +хлорид	Лопастный (двух- вальный)	0,15	—	1,65	0,3
калия диаamonий- фосфат	смеситель+бара- банный	3	0,8	6	—
Полифосфаты и нитрат аммония+ +хлорид калия	Лопастный (двух- вальный)	0,15	—	1,65	0,3
	смеситель+бара- банный	3	0,8	6	—

## методом окатывания

гранулятора		Режим гранулирования				Производительность	
частота вращения, мин <sup>-1</sup>	угол наклона, град	влажность шихты, %	температура, °С	время окатывания, мин	выход фракции 1—4 мм, %	т/ч	т/(м <sup>2</sup> ·ч)
5—7	1—1,5	13—16	20	5—7	67—73	10—12	0,15
11	45—52	13—16	20	5—7	80	5—12	1,0
5	1	16—18	20	5	75—80	12—14	0,16
5—8	1	18—20	20	10—15	95	12,5	0,11
30	0	16—28	20	7—10	87—96	10,5	1,9
14	30—50	16—18	20	7—10	70—75	10	1,0
5—10	1—3	14—15	70—80	5—7	70—94	10—15	0,22
10	0—1	2,5—3	80—90	2—3	85—90	25—35	—
30	0	—	—	—	—	7,8	4,1
10	0—1	1,5—2	105	2—3	96	40	0,26
40	0	1,5—2	105	2—3	90	13,9	2,3
18—22	50—55	5—6	40—50	4—3	60—70	0,25	0,13
—	—	3,5	80—90	—	—	—	—
—	—	1—1,5	80	—	65—85	0,2	0,23
40	0	2,5—3	65—85	2—3	50	9,9	2,4
31	0	2,5	70	2—3	75	13,3	1,8
13—19	65—70	2,5—3,5	100—110	2—3	50	25	1,6
33	65	0,5	115—120	1—2	40	0,5	0,6
40—50	37—45	8—10	20	1—2	97—98	—	—
11—17	37—45	7,7—9,8	20	15—17	75—90	0,036	0,045
46	0	До 1	80—100	2	40—50	0,3	0,6
30	0	12—13	20—30	2—2,5	94	0,2	0,044
3	1,5						
46	0	3—4,5	90—100	2	35	0,3	0,6
3	1,5						

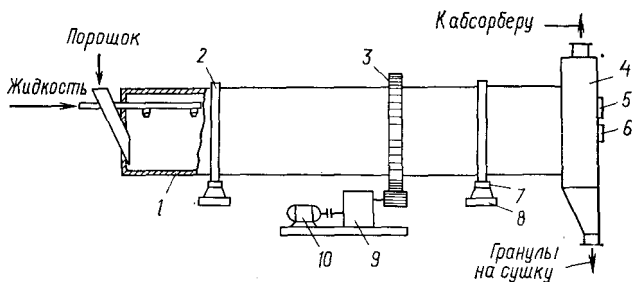


РИС. 5-15. Барабанный гранулятор:

1 — обечайка; 2 — бандаж; 3 — венцовая шестерня; 4 — выгрузочная камера; 5 — окно для подсветки; 6 — смотровое окно; 7 — опорный ролик; 8 — бетонное основание; 9 — редуктор; 10 — электродвигатель

Для процесса окатывания большое значение имеет толщина слоя сыпавшегося материала.

Экспериментально исследована [152] зависимость отношения количества поднимающегося материала  $G_{\text{под}}$  к общему количеству материала в засыпке  $G_{\text{об}}$  от параметров вращения барабана. Установлено, что

$$\psi = G_{\text{под}}/G_{\text{об}} = f(\omega^2 R_0/g), \quad (5.15)$$

где  $\omega$  — угловая скорость;  $R_0$  — радиус барабана.

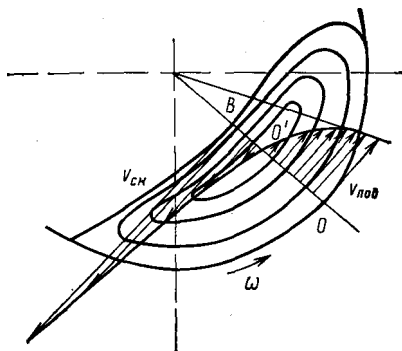
Эта зависимость иллюстрируется рис. 5-17. Указано также [152], что  $\psi$  не зависит от коэффициента заполнения. Следовательно, абсолютная толщина сыпавшегося слоя определяется коэффициентом заполнения. Гранулы, скатывающиеся в верхней части потока, подвергаются меньшим динамическим нагрузкам, чем гранулы, расположенные внутри потока и соприкасающиеся с поднимающимся слоем. Поэтому на гранулометрический состав продукта влияет толщина скатывающегося слоя, т. е. коэффициент заполнения, который должен быть оптимальным для требуемого гранулометрического состава. При гранулировании в барабане коэффициент заполнения не превышает 25% (для удобрений — до 10%), и в каждом конкретном случае его находят экспериментально.

С целью увеличения коэффициента заполнения аппарата предложены различные конструктивные решения. Так, внутри барабана приваривают продольные листы, изогнутые в виде открытой цифры 6 (рис. 5-18) и образующие несколько отделений, каждое из которых имеет плоскую и цилиндрическую стенки и разделено поперечными секторными перегородками. Для устранения налипания продукта на внутренние стенки отделений в пространство между ними помещены металлические шары, которые удерживаются от падения упорами. При определенном положении барабана шары освобождаются от упоров и ударяют о стенки, способствуя очистке их от налипшего материала [145].

В производстве нитроаммофоски используют аппарат, состоящий из двух концентрических барабанов (рис. 5-19). Реагенты подают во внутренний барабан, из которого материал поступает во внешнюю обечайку, где также происходит окатывание. Гранулы выгружают из аппарата, мелкие частицы элеваторным устройством возвращают во внутренний барабан. В результате многократного прохождения по двум барабанам увеличивается время пребывания материала в грануляторе и исключается сложная схема наружного транспортирования ретура [163]. Описанные конструкции позволяют при тех же габаритах гранулятора увеличить поверхность окатывания, а следовательно, повысить их удельную производительность.



РИС. 5-16. Эпюра скоростей движения отдельных слоев загрузки при вращении барабана



Для устранения налипания влажного порошка на стенки барабана кроме шаров используют и ряд внутренних приспособлений: шнеки, ножи, скребки, штанги, цепи и др.

Например, погружение в слой материала шнека позволяет не только очищать внутреннюю поверхность барабана, но и интенсифицировать перемешивание. Нож-обдиратель насаживают на трубу, торцы которой закреплены в пневмоцилиндрах. Ножам придается колебательное движение параллельно стенке барабана с периодическим поворотом вокруг оси для изменения зазора со стенкой.

Налипания материала можно избежать, если внутрь основного барабана поместить вращающийся сетчатый барабан или покрыть внутреннюю поверхность листовой резиной, которая под действием собственного веса может отвисать и разрушать слой налипшего материала.

Подпорные кольца на концах и в середине барабана обеспечивают равномерную его загрузку, что особенно важно при проведении в слое химической реакции. Для этой цели используют барабаны специальной конструкции, получившие в производстве минеральных удобрений название «аммонизаторы-грануляторы» (АГ). Отличительной чертой АГ является наличие распределителей нескольких реагентов (кислоты, аммиака, пара, плава и т. п.).

Наиболее эффективны распределители продольного типа, представляющие собой заглубленные в слой материала трубы с отверстиями, расположенными по спирали (рис. 5-20). К недостаткам таких распределителей относятся: неполное использование всех отверстий, возможность увеличения отверстий в результате коррозии и, как следствие, локальное перенасыщение слоя одним из компонентов.

В промышленности применяют также индивидуальный подвод аммиака в несколько точек по длине слоя через самостоятельные вентили от общего ресивера, что позволяет регулировать расход аммиака по слою и осушать независимую чистку сопел.

Предложен распределитель с переточными патрубками. Он имеет отверстия, расположенные над слоем, и трубки, приваренные к краям отверстий и заглубленные в слой. Для равномерного распределения жидкости или газа сумма площадей отверстий не должна превышать половины площади поперечного сечения распределителя. Чтобы уменьшить динамическое воздействие

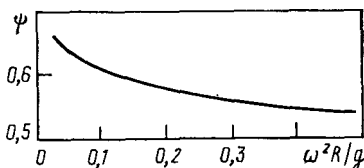


РИС. 5-17. Зависимость  $\psi = f(\omega^2 R/g)$

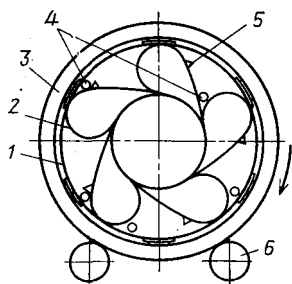


РИС. 5-18. Многосекционный гранулятор:

1 — обечайка барабана; 2 — стенка секции; 3 — бандаж; 4 — шары; 5 — упор; 6 — опорный ролик

слоя на патрубки, их концы изготавливают из эластичного материала (рис. 5-21).

Этот прием позволяет улучшить газораспределение в слое еще и потому, что место выхода газа удалено от жесткого патрубка, заглубленного во вращающийся в барабане слой. За счет вибрации около прямого патрубка создается свободная от частиц зона, куда и устремляется основная часть газа, выходящего из сопла. Конструкция патрубка с эластичным соплом, так же как и предложенная в работе [164] (рис. 5-22), устраняет этот недостаток и сводит к минимуму проскок непрореагировавших в слое реагентов.

Для лучшего распределения аммиака рекомендуется подавать в скатывающийся слой, а при его малой толщине — в верхнюю часть поднимающегося слоя. Наименьшее количество тумана выделяется в барабане, когда распределители кислоты и аммиака направлены в противоположные стороны. Чтобы уменьшить коррозию распределителя, поток кислоты подают в направлении вращения слоя.

Хорошее поглощение аммиака без образования оксидов азота и требуемый режим окатывания материала достигаются при соотношении длины барабана к его диаметру 1:1 и высоте подпорного кольца на выходе продукта, равной 0,25 диаметра. При соотношении длины к диаметру 2:1 для улучшения процессов гранулирования и аммонизации дополнительно устанавливают кольца-перегородки высотой 5 см на расстоянии 0,6 м одно от другого по длине аппарата. Распределительные устройства при этом должны находиться на высоте 5—7 см над промежуточными перегородками. Система промежуточных перегородок позволяет устранить мертвые зоны в барабане. Для этого используют также скребки с зубчатой кромкой, которые вырезают пазы на твердой поверхности налипшего слоя. Гребни между пазами играют роль небольших перегородок.

Принцип работы барабанного гранулятора сохраняется и в шнеке, представляющем собой закрытый короб, навитый по винтовой линии и образующий цилиндр, ось которого можно устанавливать под любым углом [165]. При вращении цилиндра материал пересыпается внутри шнека и окатывается. Такая конструкция позволяет регулировать и строго ограничивать время пребывания продукта в аппарате, получать материал однородного фракционного состава. Недостатками этого аппарата являются невозможность дополнительного орошения шихты в процессе окатывания и визуального наблюдения за процессом, усложнение узола загрузки.

Таким образом, конструктивные решения барабанных грануляторов направлены на увеличение коэффициента заполнения, создание различных внутренних устройств, интенсифицирующих процесс и предотвращающих налипание продукта, совмещение нескольких технологических операций в одном аппарате. Наиболее широкое применение в промышленности находят, хотя и менее производительные, громоздкие, но конструктивно более про-

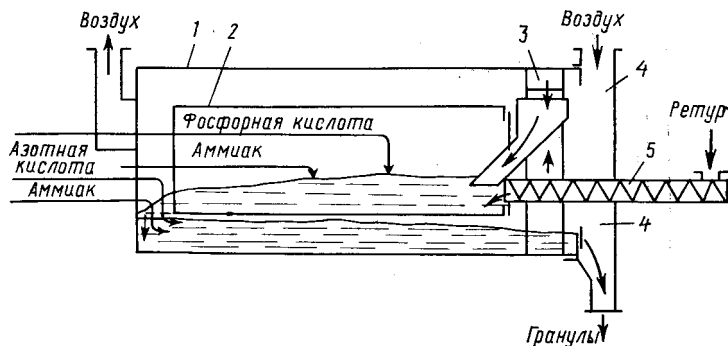


РИС. 5-19. Двухбарабанный гранулятор:

1 — наружный барабан; 2 — внутренний барабан; 3 — элеватор; 4 — разгрузочная камера; 5 — шнек

стые и, следовательно, более надежные грануляторы без внутренней насадки с соотношением длины к диаметру от 1 до 3.

По принципу окатышия работают также тарельчатые (чашевые, дисковые) грануляторы. Основной частью такого аппарата является диск, вращающийся вокруг оси, угол наклона которой к вертикали регулируется. Диск снабжен бортом, что обеспечивает требуемое заполнение аппарата (рис. 5-23).

Для подачи связующего над тарелкой устанавливают форсунки, для очистки от налипающего материала — скребки. Аппарат заключен в кожух, имеющий патрубки для отвода продукта и паров и для подвода порошка. Визуальное наблюдение за процессом ведут через смотровое окно. По сути дела, дисковый гранулятор — это барабан большого диаметра (1—7 м) и малой длины (0,02—0,80 м), ось которого наклонена под большим углом к вертикали (45—75°). Рабочая поверхность такого аппарата в отличие от барабана не боковая поверхность цилиндра, а торцовая, т. е. дно тарелки.

По форме днища тарельчатые грануляторы делятся на плоские, конические, сферические, эллиптические. Применение неплоских днищ позволяет избежать образования мертвого пространства в месте стыка с бортом и увеличить путь окатышия, т. е. производительность аппарата.

Максимальная эффективность работы тарельчатого гранулятора достигается при определенной высоте слоя, поэтому, оставляя этот показатель неизменным, стремятся увеличить площадь окатышия. Предложен гранулятор, имеющий на диске несколько кольцевых перегородок равной высоты [166]. Исходный порошок подают по

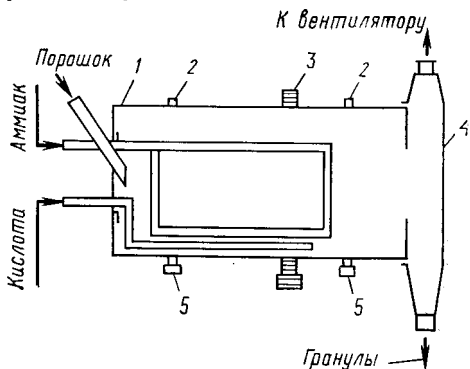


РИС. 5-20. Барабанный аммонизатор-гранулятор (АГ):

1 — корпус; 2 — бандажи;  
3 — венцовая шестерня;  
4 — разгрузочная камера;  
5 — опорные ролики

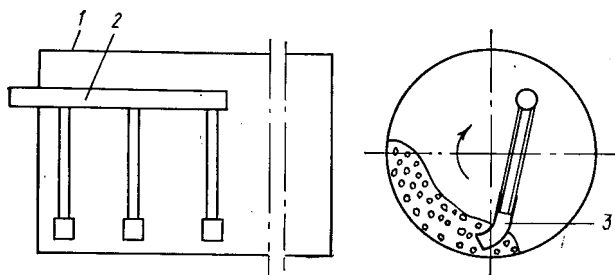


РИС. 5-21. Распределитель газа и пара в барабане:

1 — корпус барабана; 2 — распределитель; 3 — эластичный наконечник

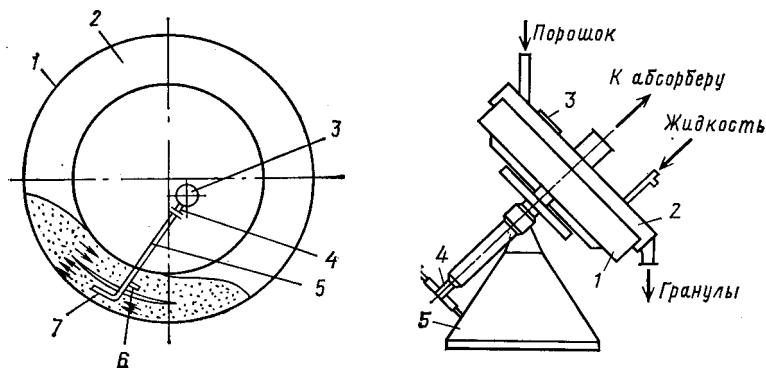


РИС. 5-22. Сопло L-образной формы во вращающемся барабане:

1 — корпус барабана; 2 — подпорное кольцо; 3 — коллектор газа; 4 — штуцер; 5 — патрубок; 6 — верхнее сопло; 7 — нижнее сопло

РИС. 5-23. Тарельчатый гранулятор:

1 — вращающаяся тарелка; 2 — герметизирующий кожух; 3 — смотровое окно; 4 — механизм для изменения угла наклона тарелки; 5 — рама

центральной трубе на поверхность внутренней тарелки где он окатывается, постепенно пересыпаясь в смежное кольцевое пространство. Далее окатывание происходит последовательно во всех кольцевых секциях до достижения гранулами требуемого размера при узком фракционном составе. Связующее подают в центральную часть тарелки, но можно дополнительно подавать жидкость разного состава в кольцеобразные пространства и получать многослойные гранулы.

Место ввода сухих и жидких компонентов определяется требованиями к гранулометрическому составу продукта. Для получения крупных комков орошение ведут в верхней части поднимающегося слоя, а порошок загружают в нижнюю часть тарелки. Для получения более мелких гранул поднимают место ввода порошка и опускают место ввода жидкости, причем поток жидкости разделяют на две части. Большую часть подают в слой для образования зародышей гранул, а меньшую — на участок пересыпания крупных комков, что способствует росту гранул. В результате большого числа экспериментов предложены различные варианты подачи сырья на тарельчатый гранулятор (рис. 5-24) [148, 167].

Гранулирование возможно и на горизонтальном диске, эксцентрично и параллельно которому установлен дополнительный диск меньшего диаметра. Диски вращают в противоположные стороны с разной скоростью, создавая встречные потоки и интенсифицируя агрегирование материала.

Конструктивно сходны с тарельчатым центробежные грануляторы. Принципиальным отличием последних является то, что движение окатываемых гранул осуществляется не гравитационными, а центробежными силами.

Материал и связующее подают в центр горизонтального диска, вращающегося с частотой 300—1500 мин<sup>-1</sup> и имеющего рифленую поверхность. Продвигаясь от центра к периферии, порошок агрегируется и окатывается. Для увеличения времени окатывания диск снабжают неподвижными концентрическими перегородками с отверстиями [168]. Для получения частиц заданного размера над основным диском устанавливают пластины, медленно вращающиеся в противоположную сторону [169]. Поскольку в центробежном грануляторе динамическое воздействие на частицы больше, чем в тарельчатом, количество связующего, необходимого для получения гранул данного размера, меньше, чем в тарельчатом. Однако это же воздействие способствует более интенсивному налипанию материала на рабочую поверхность, а установка скребков препятствует нормальному окатыванию.

Сравнивая работу барабанных и тарельчатых грануляторов, следует отдать предпочтение тарельчатым, поскольку они обладают лучшим классифицирующим действием, для их нормальной работы требуется меньше ретур, они удобны в эксплуатации (поскольку возможно визуальное наблюдение и облегчено регулирование параметров работы), сравнительно легко поддаются наладке при переходе на другой продукт, имеют меньшую массу и габариты. Однако тарельчатый гранулятор неэффективен при проведении процесса, сопровождаемого химическими реакциями (например, аммонизации), и менее удобен для организации удаления пыли и испарений.

Гранулирование методом окатывания можно производить в лопастном грануляторе. Конструктивной особенностью таких аппаратов является наличие одного или двух вращающихся валов с лопастями, расположенными по винтовой линии

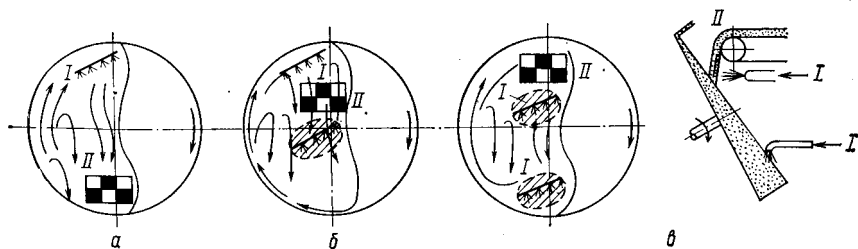


РИС. 5-24. Различные способы подачи материала и воды в процессе окомкования на тарельчатом грануляторе:

*a* — для получения крупных комков (10—30 мм); *б* — для получения комков средних размеров (5—10 мм); *в* — для получения мелких гранул (1—5 мм); *I* — вода; *II* — материал

(рис. 5-25). Валы заключены в неподвижный корпус в виде корыта или образованный пересечением двух параллельных цилиндров. В корпус подают сухой материал, жидкость, а при необходимости и другие компоненты (пар, аммиак и др.).

Принцип гранулирования основан на интенсивном перемешивании при наличии градиента скоростей материала и лопастей.

В двухвальном аппарате валы вращаются в противоположные стороны так, что лопатки опускаются по периферии и поднимаются, касаясь друг друга и очищаясь при этом, по центру. Сухие компоненты подают в верхнюю часть аппарата между валами. В нижней части по центру аппарата под слоем материала располагают распределители жидких и газообразных реагентов. Для создания требуемой высоты слоя перед выгрузочной трубой устанавливают переливные пороги. Иногда эти пороги препятствуют выгрузке крупных комков, что приводит к заклиниванию валов. Во избежание этого высоту слоя поддерживают на определенном уровне, создавая подпор неравномерным расположением лопаток, расстоянием между которыми сокращается от места загрузки к месту выгрузки. Стенки гранулятора очищаются концами лопаток; зазор между ними и стенкой должен составлять не более 5% от диаметра корпуса.

В лопастном грануляторе обеспечиваются хорошее смешение материала и однородность получаемого продукта, вязкость которого может быть значительно больше, чем в барабанных или тарельчатых грануляторах. Другим его преимуществом является возможность отклонения от рабочего режима в большей степени, чем в других аппаратах, что обусловлено самоочисткой движущихся элементов. К недостаткам лопастных грануляторов следует отнести сложность подачи компонентов под слой и трудность визуальных наблюдений.

Окружная скорость на конце лопаток гранулятора обычно не превышает 1,0—1,5 м/с. Увеличение скорости до 15—30 м/с изменяет механизм гранулообразования — преобладает ударный эффект и процесс агрегирования интенсифицируется. В вертикальном корпусе происходит добавочное окатывание за счет трения о стенку гранул, движущихся после удара по инерции по спиральной траектории вниз.

Такие грануляторы, названные скоростными, отличаются высокой производительностью. Для работы на этих аппаратах требуется меньше связующего, они пригодны для гранулирования очень вязких материалов. Однако износ гранулирующих элементов и энергозатраты несколько выше, чем в обычных грануляторах. Кроме того, нужны специальные приспособления для очистки корпуса от налипающего материала, а также точные дозирующие устройства ввиду малой инерционности процесса.

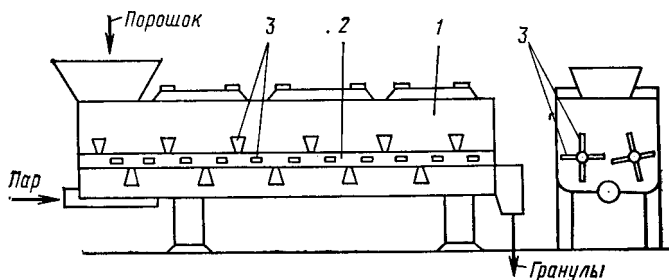


РИС. 5-25. Лопастный двухвальный смеситель (1 — корпус; 2 — вал; 3 — лопасти)

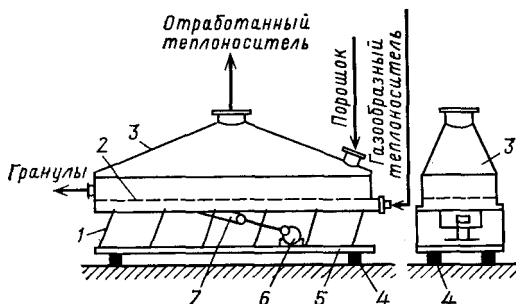


РИС. 5-26. Лотковый виброгранулятор:

1 — наклонные плоские пружины; 2 — газораспределительная решетка; 3 — корпус лотка; 4 — амортизаторы; 5 — основание; 6 — вибратор; 7 — ребро жесткости

Для виброгранулирования применяют аппараты с вибрирующим корпусом или отдельными деталями, помещенными в слой материала. Широкое применение получили аппараты с цилиндрической горизонтальной рабочей камерой, совершающей круговые или эллиптические колебания в вертикальной плоскости, существуют однокорпусные и двухкорпусные аппараты такого типа.

Применяют также лотковые аппараты, имеющие небольшую высоту и позволяющие организовать любой характер потока реагентов или фаз (прямо-, против- или перекрестный ток).

На рис. 5-26 показана принципиальная схема такого гранулятора, представляющего собой лоток, закрепленный пружинами на тяжелом основании. Вдоль почти всего лотка с нижней его стороны проходит ребро жесткости, к которому на шарнире прикреплен шатун эксцентрикового вибратора. Определенный наклон пружин при работе вибратора обеспечивает возвратно-поступательный характер движения лотка в направлении, нормальном к оси пружин, обеспечивая заданный угол подбрасывания материала относительно поверхности лотка. Лоток имеет двойное дно, образующее короб для подачи теплоносителя. Аппарат снабжен патрубками для подвода и отвода теплоносителя и твердого материала, а также распределителем жидкой фазы. Тяжелое основание опирается на пол через резиновые амортизаторы. В зависимости от конкретных условий конструктивное оформление отдельных узлов может изменяться.

Анализируя конструкции грануляторов, в которых реализуется принцип окатывания частиц, следует отметить, что каждый аппарат имеет свои преимущества и недостатки. Выбор той или иной конструкции зависит от особенностей перерабатываемого материала, технических возможностей изготовления и монтажа аппарата, подготовленности производства к эксплуатации гранулятора.

Для производства минеральных удобрений наиболее широко применяют барабанные грануляторы, поскольку они являются высокопроизводительными, обеспечивают сравнительно высокий вы-



ход целевой фракции, возможность проведения химической реакции одновременно с гранулированием и возможность проведения процесса без загрязнения помещения. Однако следует совершенствовать и конструкции аппаратов других типов, особенно вибромеханизмов и скоростных грануляторов, позволяющих интенсифицировать процесс и улучшить качество продукта.

### 5.3. ГРАНУЛИРОВАНИЕ РАСПЫЛИВАНИЕМ ЖИДКОСТИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЧАСТИЦ

#### 5.3.1. МЕХАНИЗМ ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА СУШКИ ПУЛЬП НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ

В отличие от гранулирования окатыванием в рассматриваемом в этом разделе методе процесс кристаллизации вещества происходит не на заключительной стадии гранулообразования, а одновременно с формированием гранул. Этот механизм гранулообразования реализуется как в аппаратах с псевдооживленным слоем, так и с падающим слоем при его орошении диспергированной жидкостью и интенсивном перемешивании.

Твердое вещество, вводимое во взвешенный слой с жидкой фазой, частично откладывается на поверхности частиц в слое. Другая его часть образует самостоятельные частицы, т. е. новые центры гранулообразования. Рост гранул по поверхности тем вероятнее, чем больше силы сцепления капли жидкости с твердыми частицами.

Адгезионная способность капли зависит от шероховатости поверхности гранул, а также от свойств жидкости, наиболее важным из которых является соотношение в капле жидкой и твердой фаз  $P$ . Величина  $P$  для капли зависит от температуры, влажности, химического состава пульпы. При попадании горячей жидкости во взвешенный слой с более низкой температурой происходит быстрое охлаждение насыщенного раствора с выделением порции кристаллов, что понижает способность пульпы к адгезии. С уменьшением влажности пульпы адгезия также уменьшается и возрастает число образующихся из пульпы частиц.

Существуют и другие возможности образования новых гранул, например при дроблении как механическом, так и тепловом. В последнем случае частицы размером, более определенного, циркулируя между зоной активного теплообмена и основным объемом слоя, имеющего значительно более низкую температуру, не успевают прогреваться на всю толщину. В результате возникают термические напряжения, способные расколоть гранулу [170, 171].

Другой механизм растрескивания поверхности частиц заключается в том, что при температуре слоя, намного превышающей температуру кипения жидкости, последняя при контакте с грану-

лой интенсивно кипит с выделением большого количества растворителя в паровую фазу. Создающееся при этом давление разрывает пленку твердого вещества [172].

Помимо образования новых гранул во взвешенном слое происходит рост существующих гранул. Как указано выше, это возможно при отложении на поверхности частиц вещества, выделяемого из жидкости. Другой путь роста гранул — срастание их между собой. Агрегирование возможно при достаточно больших силах сцепления между частицами в момент их столкновения. Источником таких сил является жидкая фаза. При избытке жидкости на поверхности частиц (причиной может быть большая локальная влажность или высокая температура материала) силы поверхностного натяжения оказываются больше сил, обеспечивающих взаимное движение частиц, и происходит слипание. При последующем исчезновении жидкой фазы (сушка, охлаждение и т. п.) образуются кристаллические мостики, прочно связывающие частицы между собой. Если кристаллизации не происходит, т. е. пульпа содержит нерастворимое вещество, то при достаточно интенсивном движении частиц агрегаты разрушаются с образованием исходных частиц. Аналогичный процесс происходит, если образуется недостаточное число кристаллов и связи в агрегате частиц непрочные.

Как следует из сказанного, гранулирование во взвешенном слое представляет собой сложный комплексный процесс увеличения размера существующих гранул и образования новых. На практике важно по параметрам процесса гранулирования уметь рассчитывать фракционный состав продукта и выявлять способы достижения максимального выхода целевой фракции. Поэтому изучению закономерностей изменения гранулометрического состава продукта в зависимости от режимов гранулирования посвящен ряд исследований.

Из всего многообразия предложенных методов расчета гранулометрического состава продукта, получаемого, например, в псевдоожиженном слое, можно выделить три основных метода.

Ряд авторов [173—175] определяют гранулометрический состав продукта совместным решением уравнений скорости роста отдельной частицы и распределения гранул по времени пребывания в аппарате. Так, для полидисперсного рецикла при экспоненциальном законе роста и идеальном перемешивании в слое гранулометрический состав рассчитывают по уравнениям [174]:

$$F(d_i) = \sum_{j=1}^{j=n} F(d_i, d_{0j}) p_j, \quad (5.16)$$

$$F(d_i, d_0) = 1 - \exp \{ [-3(G_m + G_p)/kG_m] \ln d_i/d_0 \}, \quad (5.17)$$

где  $F$  — интегральное содержание фракции в продукте;  $d_0, d_i, d_{0j}$  — начальный, текущий, начальный  $j$ -й фракции диаметры частиц;  $G_m$  — расход сухого материала, вводимого в слой с жидкостью;  $G_p$  — расход материала в рецикле;  $k$  — коэффициент гранулообразования, зависящий от режима ведения процесса;  $p_j$  — содержание  $j$ -й фракции в рецикле.

Коэффициент  $k$  показывает, какая доля вводимого с жидкостью сухого вещества распределяется по поверхности частиц. При  $k < 1$  образуются новые гранулы, при  $k > 1$  происходит агрегирование.

Другой подход к расчету полидисперсной системы, образующейся при гранулировании, заключается в применении уравнения сплошности для изменения числа частиц в системе [171]. Основываясь на этом уравнении, функцию распределения размеров частиц можно записать в виде:

$$\partial \rho / \partial \tau + \partial (\lambda \rho) / \partial R = \Phi(R) + \psi(\rho) - G(R), \quad (5.18)$$

где  $\rho(R, \tau)$  — распределение гранул по размерам;  $\lambda = \partial R / \partial \tau$  — линейная скорость роста гранул;  $\Phi(R)$ ,  $\psi(\rho)$ ,  $G(R)$  — распределение по размерам вводимых в слой, образующихся в слое и выгружаемых гранул.

В работе [176] составлен баланс гранул, скорость роста принята  $\lambda(r) = G_m / F_{r\tau}$  и для монодисперсного рецикла получено массовое распределение по размерам в продукте:

$$g(r) = \frac{F_{r\tau}}{G_m} \left( \frac{r}{r_0} \right)^3 \frac{1}{(G_m / G_p) + 1} \exp \left[ \frac{F_{r\tau} \beta}{G_m} (r_0 - r) \right], \quad (5.19)$$

где  $F_r$  — общая поверхность гранул, находящихся в псевдооживленном слое;  $\rho_\tau$ ,  $\rho$  — плотность материала гранул и рецикла;  $r$  — текущий радиус гранулы;  $r_0$  — радиус частиц рецикла;  $\beta = (G_m + G_p) / G_{cl}$  ( $G_{cl}$  — масса слоя).

Для полидисперсного рецикла выведена зависимость [177]:

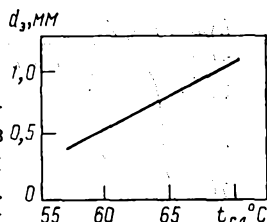
$$G_p(r) = \frac{\rho F_1 \int_0^r r^3 \exp(-\rho F_1 r) dr \int_0^r u_1(\xi) \exp(\rho F_1 \xi) d\xi}{3 \int_0^\infty r^2 \exp(-\rho F_1 r) dr \int_0^r u_1(\xi) \exp(\rho F_1 \xi) d\xi}, \quad (5.20)$$

где  $G_p$  — масса готового продукта;  $\rho$  — плотность рецикла;  $F_1$  — поверхность всех частиц в 1 кг рецикла;  $u_1$  — плотность распределения частиц рецикла;  $\xi$  — переменная интегрирования.

Уравнения (5.16)–(5.20) применимы только для наиболее простого случая, когда рост гранул идет по поверхности. Реальные процессы протекают с отклонениями. В этом случае без знания эмпирических коэффициентов гранулометрический состав определить нельзя. Коэффициент гранулообразования в уравнении (5.17) и функция источников новых частиц в уравнении (5.18) для каждого материала свои и должны определяться из эксперимента. Однако, если в работе [171] все факторы, влияющие на гранулообразование, предлагается определять раздельно, что осуществить экспериментально трудно, то в работе [174] вводится коэффициент  $k$ , характеризующий весь процесс, а это упрощает определение коэффициента.

Учитывая относительную простоту экспериментальных исследований и аналитического расчета, дающего искомое распределение по размерам гранул продукта, наиболее приемлемым для инженерных расчетов следует признать изложенный в работе [174] метод, в котором используется коэффициент гранулообразования, характеризующий процесс независимо от размеров и производительности гранулятора. В этой же работе предложен метод экспериментального определения коэффициента  $k$ . Имеющиеся экспериментальные данные [174, 178–183] позволяют вести проектирование грануляторов по этому методу для ряда материалов, не прибегая в каждом случае к экспериментам или значительно сокращая их объем. Накопленный материал позволяет также выявить основные параметры регулирования гранулометрического состава продукта.

РИС. 5-27. Зависимость среднего диаметра гранул нитроаммофоски  $d_s$  от температуры слоя  $t_{cl}$



Характер гранулообразования, а следовательно, и размер гранул зависят от свойств гранулируемых веществ, режима работы и конструктивных особенностей гранулятора. В случае роста гранул по поверхности их диаметр тем больше, чем больше орошение жидкостью, диаметр частиц рецикла и меньше его расход. Однако такой режим возможен лишь в определенных условиях, при отклонении от которых в слое образуются новые мелкие частицы или идет их агрегирование.

Анализ результатов исследований различных авторов показывает, что на диаметр гранул существенно влияет температура псевдооживленного слоя. При сушке пульп из растворов термолабильных веществ в слое при температуре до  $100^{\circ}\text{C}$  наблюдается уменьшение диаметра гранул с понижением температуры слоя, поскольку при этом уменьшается количество жидкой фазы в пульпе и возрастает вероятность образования самостоятельных частиц (рис. 5-27). Термостабильные вещества гранулируют при более высоких температурах, при которых наблюдается тепловое дробление. Интенсивность дробления зависит не от самой температуры слоя, а от перепада температур в зоне действия форсунки (зона охлаждения) и в прирешеточной зоне (зона перегрева). Поскольку перепад температур в этих зонах определяет температуру слоя, в реальном процессе ее увеличение приводит к уменьшению размера гранул, так как увеличиваются температурные напряжения, что приводит к усилению процессов дробления [171] (рис. 5-28).

Чем меньше жидкой фазы в пульпе, тем меньше ее адгезионная способность и тем больше вероятность образования мелких частиц в слое. При постоянной концентрации пульпы увеличение интенсивности орошения приводит к укрупнению гранул. Как видно из рис. 5-29, при обезвоживании сточных вод увеличение удельного орошения в 3 раза приводит к резкому изменению гранулометрического состава [171]. Чем меньше поверхность орошения, тем толще пленка, напыляемая на гранулу при однократном прохождении зоны орошения, тем больше локальное содержание влаги и выше вероятность сцепления гранул.

При распыливании жидкости пневматическими и комбинированными форсунками размер зоны орошения зависит от количества и давления распыливающего агента, а удельное орошение — от соотношения количеств распыливающего агента и пульпы. Отсюда, чем больше это соотношение, тем мельче гранулы. Изменение скорости истечения распыливающего агента, равно как и других параметров, влияющих на размер капель (эти параметры

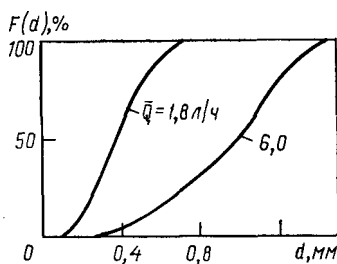
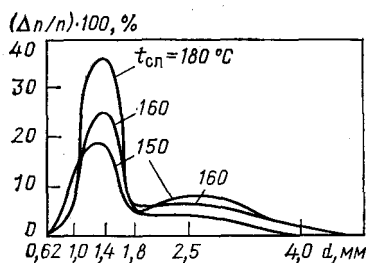


РИС. 5-28. Зависимость относительного числа частиц  $\Delta n/n$  продукта от их размера  $d$  при различной температуре слоя  $t_{сн}$

РИС. 5-29. Гранулометрический состав продукта при различном удельном орошении  $\bar{Q}$

входят в число Вебера), также влияет на гранулометрический состав, поскольку с укрупнением частиц диспергированной жидкости диаметр гранул растет.

Характер гранулообразования зависит от количества тепла, вводимого в факел распыла с газом и жидкостью. Чем больше их тепловой потенциал, тем больше обезвоживается пульпа в свободном полете — от места истечения до соприкосновения с гранулой, тем меньше силы сцепления и мельче гранулы. Аналогичное явление наблюдается при увеличении времени свободного полета капель. При подаче в факел распыла избытка тепла, сверх необходимого для первого периода сушки, идет разогрев, размягчение и слипание гранул. Таким образом, зависимость диаметра гранул от количества тепла, вносимого в зону распыливания, носит экстремальный характер.

В зависимости от специфических особенностей процесса, в частности от механизма гранулообразования, влияние разных параметров на размер гранул неодинаково, иногда незначительно. Так, скорость псевдоожижения и среднее время пребывания продукта в слое не оказывают непосредственного влияния на размер гранул в условиях непрерывного процесса. Однако при тепловом дроблении с уменьшением времени пребывания продукта в слое число новых частиц уменьшается, а с уменьшением скорости охлаждающего агента ухудшается интенсивность перемешивания в слое, т. е. так же, как и в первом случае, уменьшается число циклов нагрева и охлаждения. Все это приводит к росту гранул.

В конечном счете влияние технологических параметров процесса на гранулометрический состав продукта сводится к регулированию интенсивности образования мелкой фракции в слое. Совершенно очевидно, что для поддержания оптимальных показателей процесса гранулирования различных веществ требуются свои режимы. Влияние даже незначительного изменения химического состава на гранулометрический состав продукта видно из

данных по гранулированию сложно-смешанных [184] и нитратно-фосфатных удобрений [183]. Влияние конструктивных особенностей аппарата на гранулометрический состав продукта заключается в создании условий для поддержания требуемой концентрации мелких частиц в слое, о чем более подробно сказано в разд. 5.3.3.

Характер гранулообразования и скорость роста частиц во взвешенном слое в значительной мере зависят от условий тепло- и массообмена, т. е. от интенсивности удаления жидкой фазы из гранулируемого вещества. При гранулировании во взвешенном слое капли жидкости контактируют с сушильным (охлаждающим) агентом, обмениваются теплом с отдельными гранулами и превращаются в твердое вещество.

Первая попытка анализа теплообмена между жидкостью и гранулой сделана в работе [185], в которой рассчитано испарение пленки раствора, полностью охватывающей гранулу, при условии совмещенного подвода тепла: кондукцией от гранулы и конвекцией от теплоносителя. Толщину пленки предлагается определять экспериментально, окуная гранулы в раствор. Решая упрощенную задачу теплообмена шара со средой, имеющей постоянную температуру, получили критериальную зависимость, из которой следует, что 60—70% тепла на испарение поступает от нагретых гранул. Принимая во внимание, что капля не мгновенно растекается по поверхности гранулы, следует рассматривать этот процесс [171] как нестационарный процесс растекания испаряющейся капли по поверхности нагретой гранулы.

Естественно предположить, что в зависимости от соотношения времени испарения и времени растекания капли будет изменяться и характер гранулообразования. При очень быстром подводе тепла жидкость удаляется из капли, не успевшей растечься по грануле. По мере уменьшения количества тепла, подводимого к капле, последняя растекается по все большей поверхности, пока не покроет всю гранулу. При недостатке тепла для испарения капли гранула остается влажной.

Очевидно, что характер гранулообразования зависит не только от скорости удаления влаги, но и от скорости растекания пленки, определяемой, в свою очередь, свойствами жидкости и поверхности гранул, а также интенсивностью перераспределения жидкости между гранулами в слое. Чем крупнее капля, больше ее текучесть, глаже поверхность гранулы, меньше интенсивность удаления жидкости и перемешивания в слое, тем более вероятен рост гранул по поверхности.

В реальном процессе взаимодействие единичных капель с гранулами осложнено возможностью одновременного контакта гранулы с несколькими каплями, передачи части жидкости с гранулы на гранулу при их трении и вращении, обдуве сушильным агентом и т. п. Поэтому знание характера взаимодействия капель и гранул, хотя и помогает выявить факторы, влияющие на процесс, но не дает однозначного объяснения закономерностей роста гранул во взвешенном слое и не позволяет описать тепломассообмен всего процесса.

Математическое описание процесса сушки зернистых материалов во взвешенном слое включает совместное рассмотрение внутренней задачи (внутри капиллярно-пористого тела) и внешней задачи (поверхности влажного тела и сушильного агента) теп-



ло- и массообмена. Сушка жидкости имеет специфические особенности, связанные с кристаллизацией твердой фазы в процессе обезвоживания.

Дифференциальные уравнения тепломассопереноса при сушке капиллярно-пористых тел имеют вид [186]:

$$\begin{aligned}\partial U/\partial \tau_c &= a' \nabla^2 U + a' \delta \nabla^2 t, \\ \partial t/\partial \tau_c &= a \nabla^2 t + \varepsilon (r/c_p) (\partial U/\partial \tau_c),\end{aligned}\quad (5.21)$$

где  $U$  — влагосодержание;  $t$  — температура;  $\tau_c$  — время сушки;  $a, a'$  — коэффициенты температуропроводности и потенциалопроводности;  $\nabla$  — Лапласиан;  $\varepsilon$  — число внутреннего испарения;  $r$  — теплота испарения;  $c_p$  — теплоемкость;  $\delta$  — коэффициент влагопереноса.

При гранулировании жидкую фазу наносят в виде тонкой пленки на поверхность гранул, находящихся в слое. Поскольку интенсивность процесса сушки достаточна, можно предположить, что испарение влаги происходит из поверхностного слоя гранул, а следовательно,  $\varepsilon, \nabla U$  и изменение влагосодержания во времени  $\partial U/\partial \tau_c$  внутри гранулы близки к нулю. Таким образом, уравнение массопереноса внутри гранулы теряет смысл, а уравнение теплопереноса приобретает вид уравнения Фурье — Кирхгофа:

$$\partial t/\partial \tau_c = a \nabla^2 t. \quad (5.22)$$

Краевое условие для процесса сушки жидкости в псевдоожигенном слое представляет собой уравнение теплового баланса одной гранулы за бесконечно малый промежуток времени [187]:

$$(\rho d/6) (\partial i/\partial \tau_c)_n + \alpha (t_c - t_n) = \lambda_m (\partial t/\partial d)_n + (\rho d/6) r (\partial U/\partial \tau_c)_n, \quad (5.23)$$

где  $\rho$  — плотность;  $d$  — диаметр гранулы;  $i$  — теплосодержание;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности; индексы «с», «м», «п» — слой, материал, пульпа.

В результате преобразования системы дифференциальных уравнений (5.22) и (5.23) методами теории подобия получена зависимость

$$E = f[\text{Pr}, \text{Re}, \text{Gu}, \text{Fo}, \text{Au}, \text{Ko}', (t_{\text{эк}} - t_n)/(t_n - t_{\text{сл}}), \lambda_m/\lambda_r], \quad (5.24)$$

где  $E$  — относительное влагосодержание;  $E = U_m/U_n$ ;  $\text{Pr}, \text{Re}, \text{Gu}, \text{Fo}, \text{Au}$  — числа Прандтля, Рейнольдса, Гухмана, Фурье, автотермичности;  $\text{Ko}'$  — модифицированное число Коссовича; индексы «эк», «г» — эквивалентный, газ.

Выражение (5.24) при рассмотрении конкретных условий проведения процесса можно несколько упростить. Так, если сушильным агентом является воздух, то влияние  $\text{Pr}$  и  $\lambda_m/\lambda_r$  учитывается постоянным членом уравнения. При небольших разностях температур слоя и поверхности гранул число  $\text{Ko}'$  и величина  $(t_{\text{эк}} - t_n)/(t_n - t_{\text{сл}})$  принимают очень большие значения, и процесс становится автомодельным по отношению к этим числам.

При сушке происходит кристаллизация раствора с выделением тепла, что изменяет энтальпию на поверхности гранулы и учитывается числом автотермичности  $\text{Au} = \Delta i/r \Delta U$ . Установлено, что при гранулировании из пульпы влияние  $\text{Au}$  незначительно и может быть учтено постоянным членом уравнения.

Таким образом, процесс сушки растворов и пульпы в псевдоожигенном слое определяется в основном числами  $\text{Au}, \text{Re}, \text{Gu}, \text{Fo}$ . Степень их влияния на влагосодержание продукта зависит от его свойств и находится экспериментально. В качестве примера приведем эмпирические уравнения:

для гранул аммиачной селитры [187]

$$\lg E = -0,48 \cdot 10^{-5} \text{FoRe}^{1,72} \text{Gu}^{0,7} \text{Au}^{-1,1}, \quad (5.25)$$



справедливое при  $Fo=22-270$ ;  $Re=83-160$ ;  $Gu=0,07-0,14$ ;  $Au=0,47-1,94$ ; для двухслойных гранул карбоаммофоса [188]

$$E=0,1Gu^{-0,65}Fo^{-0,60}, \quad (5.26)$$

справедливое при  $Gu=0,080-0,125$ ;  $Fo=55-602$ ;  $Re=3,5 \cdot 10^5$ ; для гранул нитроаммофоски [179]:  
при условии  $1,6 \leq G_{pa}/G_n < 2,3$

$$E=0,017 (G_{pa}/G_n)^{0,2} Fo^{-0,4} Gu^{-0,9}, \quad (5.27)$$

при условии  $1,1 < G_{pa}/G_n < 1,6$

$$E=0,025 (G_{pa}/G_n)^{-0,9} Fo^{-0,4} Gu^{-0,9}, \quad (5.28)$$

где  $G_{pa}$ ,  $G_n$  — расходы распыливающего агента и пульпы. Оба последних уравнения справедливы при  $Fo=54-240$ ;  $Gu=0,07-0,14$ .

Приведенные уравнения позволяют определить режим, необходимый для получения продукта, требуемого влагосодержания, а также рассчитать среднее время пребывания гранул в слое.

### 5.3.2. РЕЖИМЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ И ПАДАЮЩЕМ СЛОЯХ

Ни теоретический анализ факторов, влияющих на качество продукта, ни многочисленные эмпирические данные не могут охватить всего многообразия особенностей продуктов и влияния всех параметров на процесс гранулирования в псевдоожигенном слое. Поэтому (кроме анализа полученных ранее результатов) в каждом конкретном случае требуются экспериментальные исследования в модельных условиях. Для облегчения подбора режима гранулирования в табл. 5,2 даны основные показатели работы грануляторов с псевдоожигенным слоем, обеспечивающие выход продукта требуемого качества.

Режимы гранулирования различных продуктов в барабанном грануляторе-сушилке (БГС), т. е. в падающем слое материала, приведены в табл. 5,3.

Анализ работы БГС показывает, что достоинствами этого метода гранулирования являются высокая интенсивность тепломассообмена, небольшая кратность внешнего рецикла (1,0—2,5), хорошее качество и узкий гранулометрический состав (80—90% товарной фракции) продукта, возможность автоматизации процесса, применимость к широкому диапазону материалов. К недостаткам процесса следует отнести громоздкость и металлоемкость оборудования, повышенные энергозатраты на распыливание жидкости, возможность налипания на внутренние стенки барабана, а также возможность плавления и разложения продукта.

Оптимизация метода гранулирования в БГС сводится к подбору режима, обеспечивающего требуемый гранулометрический состав при максимальной производительности аппарата, что достигается выбором влажности сырья и соответствующих ей остальных параметров процесса. Стабильность ведения процесса

Таблица 5.2. Показатели работы грануляторов с псевдоожиженным слоем

Продукт	Характеристика гранулятора		Температура, °С		
	F, м <sup>2</sup>	B×L или D, м	ожижающего агента	распыливающего агента	псевдоожиженного слоя
Сульфат аммония	3,75 0,32	1,5×2,5 0,4×0,8	110 120—150	600 730—800	— 100—105
Нитрат кальция	0,07	0,3	270	—	71—93
	2,68	1,85	350	—	150
	0,5	0,8	130	700	—
Аммиачная селитра	0,78	1,0	125	120	76
			113	115	80
	0,5	0,8	80	500	—
Карбамид	0,5	0,8	37	32	71
			20	64	68
	0,32	—	120	—	60
Двойной суперфосфат	0,018	0,15	100—170	—	60—110
	0,14	0,42	450	—	120—130
	7,0	3,0	170	750	105—110
Аммофос	0,785	1,0	240	—	120
			350	—	90
	0,5	0,8	160	700	—
Диаммофос	0,5	0,8	95—120	700	—
Нитрофоска	0,61	0,88	174	60	102
	0,5	0,8	150	650	—
	0,5	0,8	140	650	—
Нитрофос	0,5	0,8	140	650	—
Карбоаммофоска	0,36	0,6×0,6	117	115	75
	0,5	—	70	700	70—75
	0,36	0,6×0,6	120	120	83
Карбоаммофос			132	115	76
	0,08	0,15	115—125	—	70—80
	0,36	0,6×0,6	120	120	75
Нитроаммофоска	0,5	0,8	125	700	—
	0,013	0,13	85—130	120—150	55—100
Сложно-смешанные удобрения					
Сложные NP-удобрения	0,018	0,15	110	—	70
Полифосфаты аммония	0,36	0,6×0,6	28—52	22—160	39—64
Фосфаты калия	1,0	1,25	400—420	—	150—170
	0,125	0,4	650—750	—	300—450
	—	—	400—500	—	130—150
Хлорид калия	—	—	—	—	—
Сульфат цинка	0,95	1,1	950	—	130—140
Сульфат марганца	0,004	—	660	—	140

Скорость ожигаю- щего агента, м/с	Влаж- ность сырья, %	Произво- дительно- сть, кг/ч	Удельная производительность			Влаж- ность продукта, %	Размер гранул, мм
			по сухому, кг/(м <sup>2</sup> .ч)	по влаге, кг/(м <sup>2</sup> .ч)	по влаге, кг/(м <sup>3</sup> .ч)		
—	60	4000	1070	1850	—	—	—
1,0	60—70	—	—	1250— 1340	—	0,1—0,3	0,5—5
0,3	72	4,5—5,7	70	—	—	—	—
—	12	3572	1330	182	—	—	—
2,0—2,5	50	200	400	400	50	0,4—0,6	1—4
1,5	20	760	972	190	—	0,39	0,5—2
2,4	15	656	840	116	—	0,53	0,5—2
2,0—2,5	50	200	400	400	50	0,4—0,6	1—4
1,6	17	436	872	179	—	0,22	1—4
1,7	11	533	1066	132	—	0,30	1—4
2,0	30—40	192	600	323	—	—	0,1
1,5—2,0	16—19	3,4—16	250—900	—	—	0,1—0,2	—
1,7	50	70	500	500	—	—	1—4
1,8	40	10 000	1430	915	—	0,5—0,8	1—4
1,3	50	180	230	230	—	—	—
30—100	—	500	—	—	—	0,3	—
2,0—2,5	50—53	225	450	450	50	1,0	1—4
2,0—2,5	30—50	240	480	450	50	0,5—1,5	1—4
1,5	21,6	375	615	164	38,0	0,7	1—4
2,0—2,5	25—30	360	720	240	40	0,5—0,7	1—4
2,0—2,5	23—27	340	680	226	35	0,4—0,6	1—4
2,7	25	216	600	189	24	0,72	1—4
—	30—40	500	1000	430	—	0,5—1	1—4
2,7	18	355	986	128	16	0,86	1—4
2,4	31	280	780	203	25	0,87	—
0,7—0,8	—	2—12	580	—	—	0,2—0,7	1—4
2,5	20	430	1200	360	45,0	1,5	1—3
2,0—2,5	25—30	300	600	200	35	0,5—0,8	1—4
1,2—2,2	10—30	3,1—7,3	240—560	35—240	—	0,2—3	1—4
1,5—2,0	—	4—10	280—570	—	—	0,2—0,8	3
2,2—2,9	0,5—0,8	75—125	208—347	—	—	0,5—0,8	1—4
3,0—3,5	80—85	280	280	650—750	—	—	1—4
—	40—70	31	250	250	—	0	1—4
—	12	—	4220	575	—	0,1	0,25— 5,0
2,9	65—70	1180	1240	2700— 2900	—	—	1—4
19,6	76	0,126	31,6	100	171	11,5	1—2

Таблица 5.3. Показатели процесса гранулирования в БГС

Продукт	Габариты аппарата $D \times L$ , м	Температура сушильного агента, °С		Влажность пульпы, %	Производительность, т/ч	Удельная производительность, кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	
		на входе	на выходе			по продукту	по влаге
Двойной супер-фосфат	0,7×2	550—570	120—130	45	0,1	132	108
	4,5×10	650—700	100—110	35	30,0	187	100
	2,8×14	930—990	120—130	35—40	13,0	152	93
Нитрофос	3,5×16	160—175	90—100	11—13	10—13	75	10,2
Нитрофоска	3,2×12	220—230	80—90	20	10	104	26,0
	4,2×12,5	300	95—110	20—25	12,5—	74	18,5
					13,5		
Сульфоаммофос	3,2×10	450	110	20	5,1	63	15,8—
Аммофос	из 3,5×16	560—580	80—87	16—18	16,5	108	18,1
апатита							22,0
Аммофос сырья Каратау	из 4,5×16	700—750	100—105	35	25,0	98	53
Карбоаммофоска	0,7×2	190—220	66—72	25—50	0,055	72	38,2
Нитроаммофоска	3,6×9	250	110	15	10	110	19,8

в большой мере определяется конструктивными особенностями аппарата, обеспечивающими требуемые кратность внутреннего рецикла, коэффициент заполнения, дисперсность пульпы при распыливании, классификацию внутреннего рецикла по размерам и т. п.

### 5.3.3. ГРАНУЛЯТОРЫ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ И БАРАБАННЫЕ ГРАНУЛЯТОРЫ-СУШИЛКИ

**Типы грануляторов с псевдоожигенным слоем.** Для гранулирования в псевдоожигенном слое используют аппараты различных конструкций. По форме корпуса грануляторы подразделяют на цилиндрические (рис. 5-30), конические (рис. 5-31) с малым (до 20°) и большим (30—60°) углом раскрытия стенок корпуса, цилиндроконические, прямоугольные (рис. 5-32), квадратные (рис. 5-33). Форма аппарата определяет его гидродинамические особенности. Так, в аппаратах с углом раскрытия до 20° происходит равномерное псевдоожигение по всему сечению, тогда как при большем угле раскрытия возникает разреженное центральное ядро и образуется более плотный, сползающий у стенок слой, т. е. происходит фонтанирование. Известны аппараты с несколькими зонами локального фонтанирования (рис. 5-34, а). В цилиндрических аппаратах, как правило, режим псевдоожигения

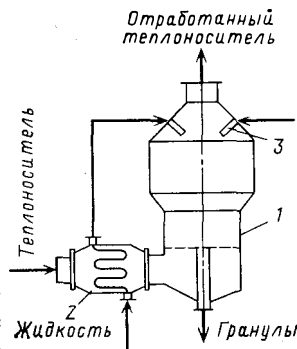
РИС. 5-30. Цилиндрический аппарат с центральной выгрузкой и подачей предварительно перегретого раствора на слой:  
1 — корпус аппарата; 2 — калорифер; 3 — форсунка жидкости

таков, что в цилиндрической части слой твердых частиц отсутствует. Аппараты прямоугольной формы используют обычно для направленного перемещения твердых частиц при перекрестном токе теплоносителя. Квадратное сечение наиболее удобно для отработки процесса в полупромышленных условиях с последующим использованием полученных данных для конструирования прямоугольных аппаратов большой производительности.

**Способы распыливания жидкости.** Грануляторы с псевдоожиженным слоем различаются также местом расположения и конструкцией распределителя жидкости, питателя твердой фазы, устройства для выгрузки продукта, а также способом подвода тепла. Жидкость подают сверху на зеркало псевдоожиженного слоя (см. рис. 5-30, 5-31, а, 5-32), в слой по направлению к газораспределительной решетке и горизонтально (см. рис. 5-33), а также снизу (см. рис. 5-31, б, 5-34, а). При работе в режиме фонтанирования жидкость подают в разбавленную фазу, образующуюся в центральной части аппарата.

Пневматическое распыливание жидкости над слоем из-за взаимодействия двух противоположно направленных потоков приводит либо к подавлению псевдоожижения, либо к значительному уносу мелкой фракции из аппарата. Однако при правильно выбранном конструктивном оформлении такой способ подачи жидкости оказывается весьма эффективным, поскольку происходит волнообразное искривление поверхности слоя, при котором резко увеличивается площадь контакта двух встречных потоков и тем самым интенсифицируются процессы тепло- и массообмена [137, 189]. Этот способ подачи жидкости успешно используется при гранулировании из растворов с высоким содержанием влаги [189, 190] (рис. 5-34, б).

Если влагосодержание отработанного сушильного агента позволяет получать продукт требуемого качества, то наиболее рациональна подача жидкости в псевдоожиженный слой. При такой подаче снижается унос и создаются благоприятные условия для развития факела и увеличения поверхности орошения. При подаче жидкости в слой ее хорошее диспергирование возможно только при наличии свободного пространства, позволяющего развиваться жидкостной струе. Это пространство образуется при истечении распыливающего агента, создающего в псевдоожиженном слое



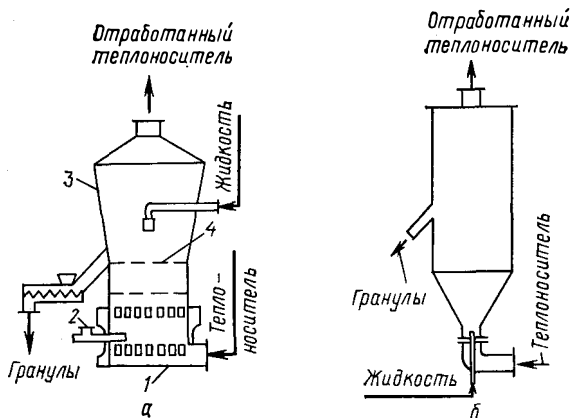


РИС. 5-31. Конические аппараты:

*а* — со встроенной топкой и подачи жидкости на псевдоожиженный слой;  
*1* — встроенная топка; *2* — газовая горелка; *3* — корпус аппарата;  
*4* — газораспределительная решетка;  
*б* — с фонтанирующим слоем, вводом жидкости снизу и выгрузкой на уровне зеркала слоя

газовый факел. Чем больше расход жидкости, тем больше должен быть объем факела, а следовательно, и его длина.

При подаче жидкости в слой снизу длина факела, а следовательно, и производительность форсунки ограничены высотой слоя. Поэтому при переходе на большие аппараты и сохранении той же высоты слоя необходимо устанавливать много форсунок ограниченной производительности, что усложняет конструкцию и эксплуатацию гранулятора.

Для подачи жидкости в слой наиболее целесообразно устанавливать форсунки на боковой стенке гранулятора, чтобы расположение факела жидкости было горизонтальным. Найдено [191], что оптимальная высота слоя над соплом  $H_p$  горизонтальной форсунки определяется по длине факела  $x_f$  из соотношения  $1,6 \geq x_f/H_p \geq 0,8$ . Расстояние сопла от газораспределительной решетки должно быть не менее максимального радиуса струи.

Распыливание механической форсункой сразу в псевдоожиженный слой невозможно, поскольку скорость выхода жидкости невелика (3—6 м/с) и отсутствует свободное пространство в слое, необходимое для распада струи жидкости. Стремление к уменьшению удельных затрат энергии на распыливание жидкости в слой привело к идее создания комбинированной форсунки, в которой распыливание осуществляется под давлением жидкости, подаваемой в свободное пространство слоя, образующееся при скорости низконапорного обдувающего агента 10—50 м/с (рис. 5-35). При необходимости обдувающий агент может транспортировать твердые частицы и тепло в слой.

В зависимости от места подачи жидкости в слой предъявляют различные требования к плотности орошения. Так, при подаче жидкости на слой орошение его поверхности должно быть равномерным по всей площади, тогда как при подаче жидкости внутрь слоя должна обеспечиваться равномерность орошения поверхности факела, а орошение ядра факела должно быть минимальным. Удельное орошение при распыливании жидкости внутрь слоя выше, чем на поверхность, поскольку перемешивание, обеспечиваемое турбулизацией факелом, в этом случае лучше. Удельное орошение при прочих равных условиях предложено использовать в качестве масштабного фактора [174], т. е. принять, что рост производительности форсунки пропорционален увеличению поверхности орошения распыливаемой жидкостью.

Дальнейшие исследования показали [184], что при использовании жидкостей, содержащих твердую фазу (например, пульпы), более правильно оценивать работу форсунки по удельной напряженности факела по жидкой фазе, количество которой для данного растворимого вещества при постоянной температуре определяется влажностью пульпы.

Следовательно, увеличение производительности гранулятора должно сопровождаться повышением производительности каждой форсунки за счет увеличения поверхности орошения. Такой подход, как отмечалось, практически неосуществим при подаче жидкости в слой по вертикали снизу. Поэтому при укрупнении таких аппаратов идут по пути увеличения числа форсунок, что значи-

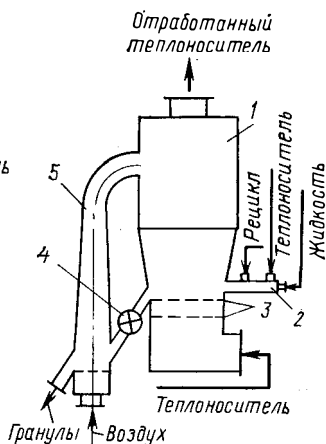
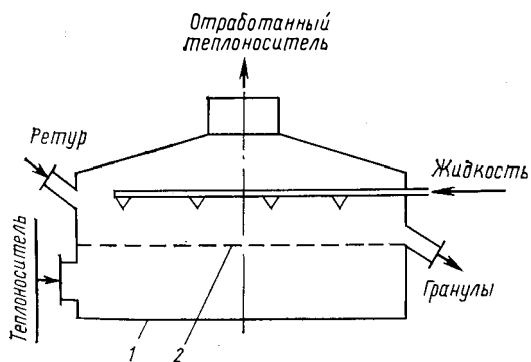


РИС. 5-32. Прямоугольный аппарат с подачей жидкости на слой (1 — корпус; 2 — газораспределительная решетка)

РИС. 5-33. Квадратный аппарат с выносным коническим классификатором: 1 — корпус аппарата; 2 — комбинированный узел подачи жидкости и рецикла; 3 — газораспределительные решетки; 4 — затвор; 5 — конический воздушный классификатор



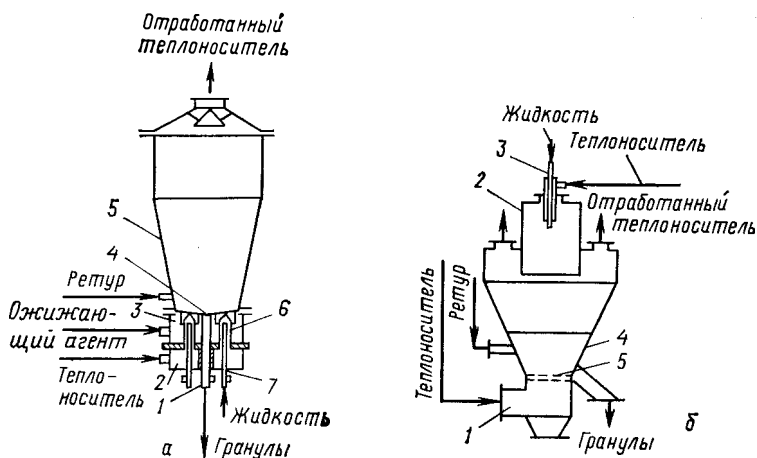


РИС. 5-34. Конические аппараты с высокотемпературным теплоносителем:

*а* — с комбинированным вводом жидкости и теплоносителя и центральной сепарирующей выгрузкой: 1 — выгрузной патрубок с вводом воздуха; 2 — камера высокотемпературного теплоносителя; 3 — камера низкотемпературного теплоносителя; 4 — газораспределительная решетка; 5 — корпус аппарата; 6 — теплообменное сопло; 7 — форсунка жидкости;  
*б* — с боковой выгрузкой снизу слоя, подачей жидкости на слой и двухпоточной подачей теплоносителя: 1 — камера низкотемпературного теплоносителя; 2 — камера высокотемпературного теплоносителя; 3 — ввод жидкости и высокотемпературного теплоносителя; 4 — корпус; 5 — газораспределительные решетки

тельно усложняет эксплуатацию аппарата. При подаче жидкости на слой производительность форсунки ограничена площадью зеркала слоя, в то время как при горизонтальной подаче в слой поверхность орошения может быть гораздо больше. Попутно следует заметить, что допустимые напряженности факела орошения при использовании больших форсунок будут ниже, чем для небольших, поскольку с увеличением габаритов форсунок появляются зоны, в которых локальная напряженность отличается от средней, что лимитирует общую производительность форсунки.

**Способы подачи материала и выгрузки гранул.** Процесс гранулирования в псевдоожиженном слое ведут как с подачей только жидкой фазы, так и с подачей жидкой и твердой фаз. Последняя может быть одним из компонентов продукта (например, карбамид в сложно-смешанных удобрениях [192]); веществом, плавящимся в слое (например, мирабилит [193]); рециклом, т. е. тем же продуктом в виде мелких гранул и пыли. Твердую фазу подают в слой механическим или пневматическим способом, используя для этого отдельное устройство или специальный узел для одновременной подачи жидкости и твердого компонента (см. рис. 5-35). Последнее устройство более компактно и позволяет значительно эффективнее использовать вводимую в слой твердую фазу, поскольку она сразу смешивается с жидкой и участвует в процессе гранулообразования до отдува из слоя.

Продукт выгружается из гранулятора с поверхности слоя сбоку (см. рис. 5-31, б) или по центру аппарата, а также на уровне газораспределительной решетки сбоку (см. рис. 5-31, а, 5-33) или по центру (см. рис. 5-30, 5-34, а). Боковая выгрузка предпочтительнее, поскольку позволяет уменьшить контакт горячего теплоносителя с выгружаемым материалом. Через нижнюю выгрузку выходят гранулы всех размеров, а также неочищенные комки. Это предотвращает их оплавление и зарастание газораспределительной решетки. При непрерывном процессе и выгрузке из нижней части слоя необходима синхронная работа дозаторов жидкости и выгрузателя, чтобы избежать изменения высоты слоя. При выгрузке из верхней части слоя высота его поддерживается автоматически. Однако невозможность удаления из слоя случайно образовавшихся комков и преимущественная выгрузка более мелкой фракции, обусловленная сепарацией в слое, делают выгрузку с поверхности слоя менее предпочтительной по сравнению с нижней выгрузкой.

Значительное упрощение технологической схемы гранулирования достигается селективной выгрузкой продукта из гранулятора. Сепарация частиц происходит в классификаторах различных конструкций. Оригинально решен аппарат, в котором процессы гранулирования и классификации совмещены [194] (рис. 5-36).

Аппарат прямоугольной формы имеет внутри наклоненную в сторону выгрузки перегородку, разделяющую зоны гранулирования и классификации. Перетекая из зоны гранулирования через окно в нижней части перегородки, гранулы проходят вдоль аппарата, отделяются от мелкой фракции и выходят в противоположном конце зоны классификации. Мелкая фракция выдувается в сепарационную зону, откуда в результате резкого снижения скорости ожи-

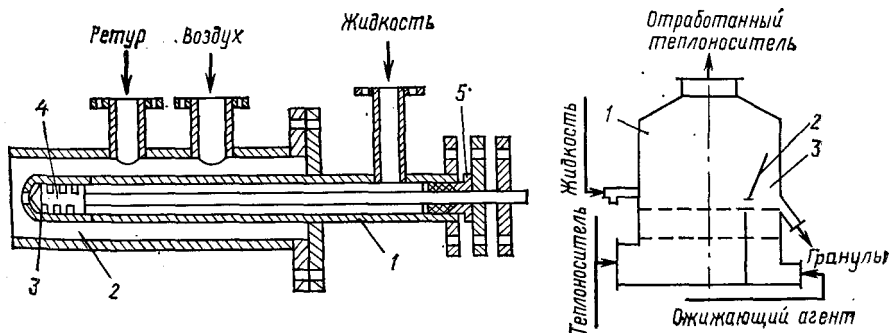


РИС. 5-35. Узел подачи в псевдооживленный слой жидкости, ретур и теплоносителя:

1 — корпус форсунок пульпы; 2 — воздушный канал; 3 — сопло форсунок; 4 — завихритель; 5 — сальник

РИС. 5-36. Прямоугольный двухсекционный аппарат для гранулирования и классификации (АГК):

1 — зона гранулирования; 2 — наклонная перегородка с нижним переточным окном; 3 — зона классификации

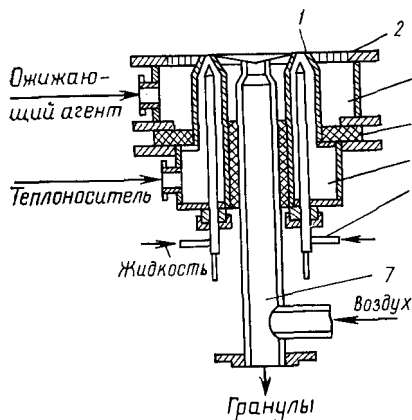


РИС. 5-37. Газораспределительное устройство с подачей жидкости снизу в зоны локального фонтанирования:

1 — теплообменное сопло; 2 — газораспределительная решетка; 3 — камера ожигающего агента; 4 — теплоизоляция; 5 — камера высокотемпературного теплоносителя; 6 — пневматическая форсунка жидкости; 7 — фракционирующее отборное устройство для выгрузки гранул

жающего агента попадает в зону гранулирования и оседает в ней. Аппарат со встроенным сепаратором позволяет уменьшить габариты всей установки и упростить конструкцию загрузочных узлов.

**Подвод тепла в слой.** Способ подвода тепла в гранулятор с псевдоожигенным слоем зависит от специфических особенностей продукта. Наиболее распространен подвод тепла с ожигающим агентом, нагреваемым в выносной (см. рис. 5-30) или встроенной (см. рис. 5-31, а) топке. Применяют также перегрев жидкости или непосредственно слоя (теплообменники, расположенные в слое), используют тепло физико-химических превращений, проходящих в слое. В последнем случае взаимодействие реагентов проводят во встроенном трубчатом реакторе или непосредственно в слое, куда их подают специальной многоканальной форсункой [195], что уменьшает тепловые потери и позволяет гранулировать удобрения из высококонцентрированных продуктов реакции. Однако такой процесс целесообразен только при малом влагосъеме. Кроме того, многопоточная подача реагентов усложняет конструкцию узла загрузки, а присутствие в отходящих газах непрореагировавших компонентов приводит к необходимости установки узла утилизации.

При проведении непрерывного процесса в слое находится готовый продукт, свойства которого ограничивают допустимый тепловой потенциал ожигающего агента. Для предотвращения перегрева материала слоя применяют подвод тепла с распыливающим агентом, отдающим тепло в первую очередь жидкой фазе (см. рис. 5-34, а). Иногда высокотемпературным теплоносителем является не распыливающий, а обдувающий распылитель жидкости агент [137, 192] (см. рис. 5-33, 5-34, б), для чего используют газ с небольшим (до 1000 Па) давлением, нагрев которого значительно упрощен.

Введение в слой высокотемпературного теплоносителя приводит все же к локальному перегреву места ввода, где материал плавится и образует наросты. Для предотвращения этого явления предложено подрешеточное пространство разбить на камеры горячего и холодного газа, экранирующего газораспределитель-

ную решетку от воздействия высоких температур (рис. 5-37). Другой способ предусматривает отдув слоя от горячей газораспределительной решетки оживающим агентом в цилиндрическом корпусе. При введении горячего газа в слой сбоку (см. рис. 5-33) специальных мероприятий, предотвращающих местный перегрев, не требуется, поскольку псевдооживленный слой вблизи боковой стенки застойных зон не образуется.

Дополнительный ввод теплоносителя совместно с жидкой фазой непосредственно в псевдооживленный слой не всегда позволяет увеличить производительность гранулятора.

Так, при гранулировании гигроскопичных веществ с увеличением разности температур сушильного агента и слоя возрастает относительное влагосодержание газовой фазы, что приводит к увлажнению продукта. Для увеличения производительности гранулятора при постоянной влагонапряженности в объеме слоя потоки теплоносителя разделяют: 60—70% тепла подают в верхнюю зону аппарата, где испаряется основное количество влаги, а 40—30% — с оживающим агентом (см. рис. 5-34, а, б). Отработанный сушильный агент, насыщенный влагой, практически не контактирует с гранулами слоя, а следовательно, не влияет на их влажность, и производительность аппарата лимитируется, главным образом, количеством влаги, испаренной в самом слое. Дополнительная сушка над слоем позволяет увеличить производительность, однако образование мелкой фракции продукта в надслоевом пространстве приводит к значительному уносу пыли. Контактная с отработанным сушильным агентом, последняя может увлажняться и налипать в газоходах и очистительных устройствах. Это явление усложняет эксплуатацию таких аппаратов.

Описанные конструкции грануляторов с псевдооживленным слоем не исчерпывают всего многообразия технических решений этих аппаратов. Однако из изложенного виден принципиальный подход к конструированию таких грануляторов. В зависимости от режимов гранулирования, требований к сырью и продукту, возможностей данного производства можно использовать тот или иной тип или, комбинируя известные элементы, создавать новые аппараты. При этом следует иметь в виду, что широко освещенные в работах [193, 196—199] общие принципы конструирования аппаратов с псевдооживленным слоем (выбор и расчет узлов подвода и отвода оживающего агента, газораспределения, сепарации и т. п.) справедливы и для грануляторов.

Грануляторы с псевдооживленным слоем обладают рядом достоинств: развитая поверхность фазового контакта; высокая интенсивность процессов тепло- и массообмена; высокая удельная производительность; небольшие капитальные затраты на изготовление и монтаж аппарата; высокое качество гранулированного продукта; возможность непрерывного ведения процесса при его полной автоматизации и механизации; совмещение процессов обезвоживания (охлаждения) и гранулирования, что упрощает схему производства.

К недостаткам этих аппаратов следует отнести: повышенные энергозатраты, связанные с нагнетанием сушильного агента; не-

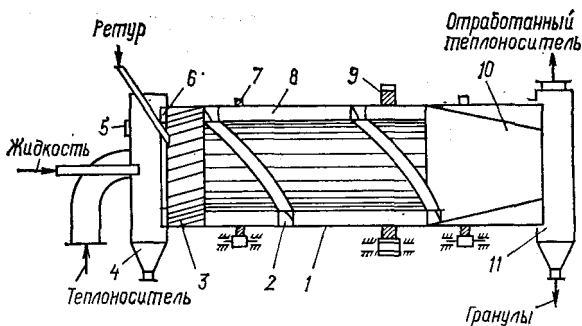


РИС. 5-38. Барабанный гранулятор-сушилка (БГС):

1 — корпус барабана; 2 — обратный шнек; 3 — лопастная насадка; 4 — загрузочная камера; 5 — смотровое окно; 6 — подпорное кольцо; 7 — бандаж; 8 — полочная насадка; 9 — венцовая шестерня; 10 — конус-классификатор; 11 — выгрузная камера

обходимость точного дозирования жидкой фазы, что значительно затрудняет управление высокопроизводительным производством; малый интервал режимов устойчивой работы, что приводит к полной остановке аппарата при нарушении технологического режима.

**Конструкции барабанных сушилок-грануляторов.** Для сушки и гранулирования методом распыливания на поверхность частиц в промышленности минеральных удобрений широко используют барабанный гранулятор-сушилку (БГС).

БГС (рис. 5-38) представляет собой наклоненный в сторону выгрузки барабан, опирающийся бандажами на две опорные станции, одна из которых опорно-упорная, и вращающийся с частотой 3—5 мин<sup>-1</sup> (промышленные аппараты). Привод от электродвигателя осуществляется через редуктор и открытую зубчатую передачу. Барабан снабжен загрузочной и разгрузочной камерами, для герметизации которых предусмотрено ленточное или секторное уплотнение. Аппарат работает под разрежением 10—50 Па на входе, что позволяет избежать пыления и достичь устойчивой работы топок. БГС хотя внешне и похож на барабанный гранулятор, но в нем осуществляется совершенно иной механизм гранулообразования, что достигается применением дополнительных конструктивных элементов.

Загрузочная камера имеет патрубки для подвода теплоносителя, ввода гранул внешнего рецикла, чистки камеры. На передней стенке установлены пневматические форсунки, смотровое окно и осветитель. Равномерное по сечению барабана распределение теплоносителя достигается расположением газопровода по оси барабана с установкой направляющей лопатки, делящей поток на две части. Применяют также тангенциальный ввод теплоносителя с распределением его направляющими лопатками. В обоих случаях форсунка пульпы расположена вдоль оси барабана. Подвод сушильного агента с передней стенки загрузочной камеры ниже центральной оси барабана может привести к локальному перегреву стенок и материала, а также к ухудшению тепло- и массообмена в головной части аппарата.

Разгрузочная камера БГС снабжена патрубками: вверху — для отвода отработанного сушильного агента, внизу — для вывода продукта. В зависимости от конструкции хвостовой части БГС из него выгружается смесь гранул или товарная фракция, отделяемая во встроенном классификаторе.

Классификаторы являются продолжением вращающегося барабана и представляет собой либо конус длиной 2—5 м, либо шнек, либо цилиндр-

рический грохот, в котором мелкая фракция отделяется и обратным шнеком возвращается в головную часть БГС.

Обратный шнек представляет собой открытый или закрытый короб, расположенный по винтовой линии и делающий 1,5—2 витка по внутренней стенке барабана, при вращении которого материал в шнеке перемещается в зону загрузки БГС. Транспортирующая способность шнека зависит от его сечения, коэффициента заполнения барабана и конструкции зачерпывающего устройства. Экспериментально показано, что более эффективны закрытые шнеки с несколькими приемными воронками в зоне зачерпывания. Применение обратного шнека позволяет значительно сократить количество внешнего рецикла, потери тепла и налипания продукта на стенки аппарата.

Основное отличие иностранных аппаратов типа «сферодайзер» от БГС заключается в отсутствии обратного шнека. Исключение внутреннего рецикла приводит к необходимости более тонкого диспергирования пульпы при давлении воздуха 0,6—1,1 МПа, что увеличивает энергетические затраты.

**Характер движения материала в БГС.** Особое значение для работы БГС имеет качество потока падающего с лопаток материала. Равномерность и плотность этого потока обеспечивают стабильную работу аппарата, предотвращая зарастание стенок барабана, пробой факела пульпы и унос материала. Между тем очень плотный поток препятствует развитию факела, сокращает поверхность контакта фаз вследствие экранирования частиц в локальных уплотнениях, возникающих во взвешенном потоке.

Для оценки качества потока падающего материала используют критерии [200—203], имеющие ограниченное применение. Главный их недостаток — стремление к однозначности оценки и игнорирование специфики гранулирования, заключающейся в пульсационном орошении гранул жидкостью. Комплексная оценка плотности потока падающего в БГС материала проводится по нескольким показателям: 1) средняя плотность потока, определяемая как математическое ожидание распределения по плотности  $q$ . Для минеральных удобрений его оптимум составляет 7—8 кг/(м<sup>3</sup>·с); 2) коэффициент вариации плотности потока  $\delta$ ; 3) отношение удельных расходов материала в поперечном и продольном направлениях барабана, названное коэффициентом циркуляции  $k_{\text{ц}}$ . Чем выше  $k_{\text{ц}}$ , тем интенсивнее теплообмен между частицами, пульпой и теплоносителем. Первые два показателя характеризуют распределение потока, а третий определяет оптимальные условия ведения данного процесса. Его устанавливают экспериментально, применительно к этим условиям.

Исследована [204] плотность потока падающего материала во вращающемся барабане диаметром 0,25 м в условиях, моделирующих промышленные аппараты, путем непрерывного отбора материала, падающего с лопаток в различных точках объема аппарата — по его горизонтальному диаметру. Некоторые кривые распределения плотности падающего потока приведены на рис. 5-39. Установлено, что с повышением производительности и частоты вращения барабана средняя плотность падающего потока увеличивается. При максимальном заполнении и лопаток производительность мало влияет на плотность потока.

Существующие конструкции лопаток не обеспечивают требуемой равномерности плотности потока. Так, коэффициент вариации ее распределения достигает 0,7—1,0 и более в зависимости от режима работы барабана. На  $\delta$  незначительно влияет производительность и существенно — частота вращения. Так, зависимость от  $F_{\text{г}}$  носит экстремальный характер с минимумом при  $F_{\text{г}}=0,03$  (рис. 5-40, а). Как видно из сопоставления рис. 5-40, б и 5-40, в, равномерность сыпания с наклонных лопаток несколько больше, чем с прямых.



Из-за неравномерности потока падающего материала сопротивление теплоносителю в различных частях сечения БГС неодинаково, и механизм сушки, по-видимому, занимает промежуточное положение между механизмом в аппарате с псевдооживленным слоем, где все частицы с увлажненной поверхностью одновременно сохнут во взвешенном состоянии, и в сушильном барабане, где одновременно сохнут главным образом частицы по периферии сыпавшегося материала.

В отличие от сушильного барабана в БГС частицы увлажняются настолько, что теряют сыпучесть и комкуются, во избежание чего в зоне орошения должен быть запас сухих частиц, способных снять поверхностное переувлажнение. Отсюда стремление к увеличению средней плотности потока твердого материала выше необходимой для тепломассообмена с жидкостью.

Гранулы, поднятые насадкой, в каждом новом цикле попадают в зоны разной плотности потока, а также в зоны различного орошения пульпой, поэтому интенсивное увлажнение чередуется с интенсивной сушкой. Число циклов, а следовательно, интенсивность тепломассообмена характеризуется коэффициентом циркуляции, зависимость которого от расхода материала и частоты вращения приведена на рис. 5-40.

Из анализа изменения  $k_d$  видно, что он растет пропорционально плотности падающего потока, если удельная производительность  $\bar{Q}$  постоянна, и уменьшается, несмотря на рост  $\bar{q}$ , если  $\bar{Q}$  возрастает. Последнее объясняется тем, что при максимальном заполнении лопаток плотность падающего потока, как говорилось ранее, возрастает непропорционально удельной нагрузке.

Создание плотного равномерного потока падающего материала во вращающемся барабане при наличии интенсивной (как правило, более чем десятикратной) циркуляции материала через

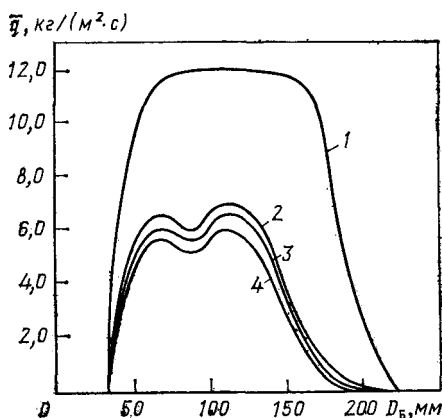


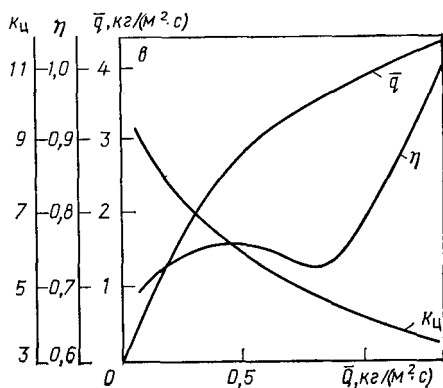
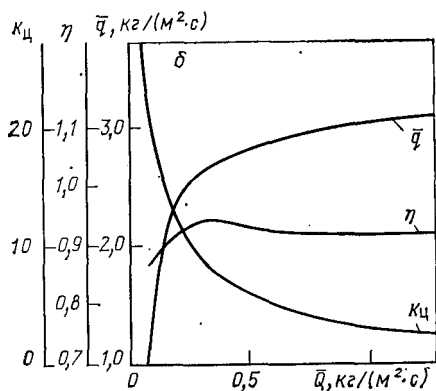
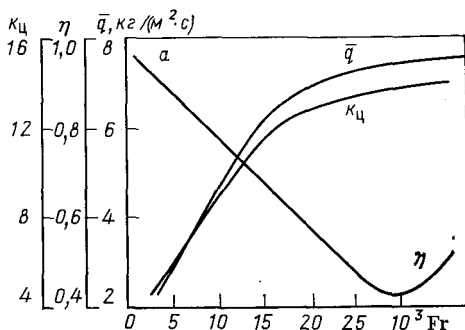
РИС. 5-39. Распределение плотности потока падающего материала  $\bar{q}$  по диаметру вращающегося барабана  $D_b$  при различных производительности  $Q$  и числе  $Fg$  (частоте вращения):

Номер кривой на графике	1	2	3	4
Производительность, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	0,55	0,55	0,55	0,30
Число $Fg \cdot 10^4$	282	22	22	22
Направление лопаток	Прямые	Под углом 10°	Прямые	Прямые



РИС. 5-40. Зависимость плотности потока падающего материала  $\bar{q}$ , коэффициентов вариации  $\eta$  и циркуляции  $K_{ц}$  от различных параметров:

а — от числа Фруда  $Fr$ ; б — от удельной нагрузки на барабан  $\bar{Q}$  при угле наклона лопаток в БГС к образующей  $\alpha=0^\circ$ ; в — то же, при  $\alpha=10^\circ$



обратный шнек в значительной мере приближает условия гранулирования в таком аппарате к условиям псевдоожиженного слоя. Это позволяет для расчета обоих типов аппаратов пользоваться аналогичными методиками.

**Особенности расчета.** Исходя из свойств гранулируемых продуктов выбирают максимально допустимую температуру слоя или продукта на выходе из аппарата и в зависимости от влажности исходной пульпы задаются относительной влажностью отработанного сушильного агента. По совокупности этих показателей и производительности определяют расход сушильного агента и его начальную температуру. Конечно, для обеспечения требуемого гранулометрического состава важны не только условия сушки, но и условия гранулообразования. В частности, нужно оптимизировать положение форсунки по отношению к слою, дисперсность пульпы, температуру отходящих газов, их влагосодержание в зависимости от влагосодержания пульпы (см. разд. 5.3.1).

Следует заметить, что, с одной стороны, для БГС допустимы более высокие входные температуры, поскольку, во-первых, подача теплоносителя осуществляется в прямотоке с жидкой фазой, а во-вторых, из-за неплотностей барабана теплоноситель разбавляется подсосываемым воздухом. В том

и в других случаях вероятность перегрева сухого продукта уменьшается. С другой стороны, в грануляторе с псевдооживленным слоем рекомендуется скорость теплоносителя в 1,5—2 раза большая, чем в БГС, поскольку в последнем возможен снос падающего материала в сторону выгрузки, что приводит к его комкованию. Таким образом, и аппарат с псевдооживленным слоем, и БГС при получении одинаковых продуктов имеют примерно равную удельную (в пересчете на поперечное сечение гранулятора) производительность. Особо отметим, что рекомендуемая в работах [205, 206] эмпирическая зависимость влагонапряженности сечения барабана от перепада температур теплоносителя имеет очень ограниченное применение в строго оговоренных условиях гранулирования. Для расчета этой величины предпочтение следует отдавать уравнениям материального и теплового балансов.

Протяженность слоя в грануляторе рассчитывают по площади и времени пребывания в нем продукта. Естественно, что габариты барабана из-за меньшего заполнения получаются больше, чем аппарата КС. Кроме того, длина БГС должна проверяться на дальнобойность факела пульпы.

Глубина погружения факела в поток падающего материала («завесы») зависит от длины свободного участка струи, давления и расхода распыливающего агента, плотности и равномерности «завесы», размера частиц. Чем дальше факел проникает в глубь барабана, тем больше площадь контакта частиц с пульпой и тем больше можно подать ее при той же удельной влагонапряженности факела. Однако введение в аппарат газожидкостной струи со скоростью витания частиц приводит к сдвигу большого числа влажных гранул от зоны подачи теплоносителя. В результате материал перегревается в зоне контакта теплоносителя с неорошаемой частью «завесы». Так, при сушке аммофоса дымовыми газами при 550 °С температура по всей длине факела пульпы равна температуре мокрого термометра, а в неорошаемой части «завесы» достигает 150—170 °С. Следовательно, длина гетерогенного участка факела распыливаемой пульпы должна быть оптимальной и подбираться экспериментально в зависимости от условий сушки и конструктивных особенностей аппарата.

Ориентировочно длина факела  $L_{\Phi}$  в слое равна расстоянию, на которое переместятся падающие гранулы за счет энергии истекающей из форсунки со скоростью  $v_{ж}$  газожидкостной струи, массой  $m_{ж}$ :

$$L_{\Phi} = m_{ж} v_{ж}^2 / (2m_{\Phi}), \quad (5.29)$$

где  $m_{\Phi}$  — масса гранул в объеме факела, рассчитываемом по его длине и экспериментально определяемым углам раскрытия газожидкостной струи до «завесы» и в ней.

С учетом режима работы форсунки длину факела можно определить по эмпирической зависимости, полученной [205, 206] на основе радиометрического исследования дальнобойности струи пульпы в промышленном аппарате:

$$L_{\Phi}/D_6 = 0,44 (P/P_{ат})^{0,9} (v_{т}/v_{ж})^{0,29} (m_{\Phi}/m_{ж})^{-0,1}, \quad (5.30)$$

где  $P$ ,  $P_{ат}$  — давление воздуха в форсунке и атмосферное;  $v_{т}$ ,  $v_{ж}$  — скорости теплоносителя и жидкости.

Уравнение (5.30) справедливо с погрешностью не более 10% в диапазоне изменения  $0,5 \leq P/P_{ат} \leq 2,5$ ;  $5,2 \leq v_{т}/v_{ж} \leq 15,6$ ;  $2,25 \leq m_{\Phi}/m_{ж} \leq 62,6$ .

Обычно для промышленных аппаратов  $L_{\phi}=3-6$  м, что соответствует условиям гранулирования и вписывается в длину БГС.

Высоту рабочей зоны аппарата с псевдооживленным слоем, полученную по времени пребывания в нем материала, следует определить с учетом расширения слоя, например, по уравнению [207]

$$H_p = 5,6 H_0 \text{Re}^{0,7} \text{Ar}^{-0,38}, \quad (5.31)$$

где  $H_0$  — расчетная высота неподвижного слоя.

Общая высота аппарата включает также сепарационное пространство [208]:

$$H_{\text{сеп}} = v^2 / (2g), \quad \text{где } v = 0,09 \text{Ar}^{0,25} \lg(v_{\text{раб}}/v_{\text{по}}). \quad (5.32)$$

Расчеты по приведенной методике показывают, что при одинаковой производительности металлоемкость БГС значительно выше, чем аппарата с псевдооживленным слоем, который, в свою очередь, уступает аппарату БГС по энергозатратам и надежности работы.

## 5.4. ГРАНУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ РАСПЛАВОВ ВО ВСТРЕЧНОМ ПОТОКЕ ВОЗДУХА

### 5.4.1. ТЕПЛООБМЕН И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАПЕЛЬ РАСПЛАВА В ПРОТИВОТОКЕ ВОЗДУХА

Механизм гранулообразования заключается в распаде истекающих из гранулирующего устройства струй на капли, которые, охлаждаясь во встречном потоке воздуха, превращаются в гранулы. При падении капля (гранула) отдает тепло потоку охлаждающего воздуха. При этом охлаждение и кристаллизация плава начинаются с поверхности, а при достижении температуры кристаллизации происходит образование твердой оболочки, толщина которой по мере движения капли (гранулы) увеличивается. Таким образом, фронт кристаллизации продвигается в центр гранулы по радиусу с соответствующим выделением тепла кристаллизации. При достижении поверхностью гранулы температуры следующего модификационного перехода фронт этого перехода с соответствующим тепловыделением начинает перемещаться вслед за фронтом кристаллизации. Аналогично происходят и дальнейшие модификационные превращения в структуре гранулы, которые осложняют процесс теплопередачи.

Формирование структуры гранул из капель расплава во время их полета в башне является следствием процессов нестационарного теплообмена, осложненного действием внутреннего источника тепла в виде теплоты кристаллизации.

Задачей инженерного расчета обычно является определение высоты грануляционной башни или времени падения капли (гранулы), в течение которого она затвердевает настолько, что уже не деформируется при попадании на коническое днище башни или плотную фазу кипящего слоя. Поскольку прочность гранулы по

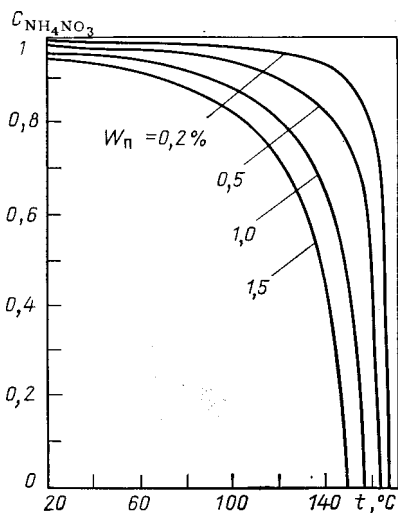


РИС. 5-41. Зависимость содержания аммиачной селитры в кристаллах  $C_{NH_4NO_3}$  охлаждаемой гранулы от температуры  $t$  при различном содержании влаги в плаве  $w_n$

мере ее охлаждения (кристаллизации) непрерывно растет, важно установить такую температуру, при которой соотношение кристаллов вещества и жидкой фазы обеспечивает необходимую твердость структуре гранулы.

Степень кристаллизации плава в грануле можно определить по равновесным кривым, отражающим соотношение содержания вещества, выделившегося в виде кристаллов, и вещества, находящегося еще в жидкой фазе (плав+вода). Такие кривые для аммиачной селитры при содержании влаги в исходном плаве 1,5; 1,0; 0,5 и 0,2% приведены на рис. 5-41 [209], откуда видно, что даже небольшое содержание влаги в исходном плаве приводит к тому, что значительная доля вещества в гранулах находится в жидкой фазе при температурах, меньших начальной температуры кристаллизации, вследствие высокой растворимости и склонности к переохлаждению нитрата аммония.

Решить вопрос о том, какая степень кристаллизации соответствует необходимой прочности структуры гранулы, очевидно, можно лишь из опыта. Помимо равновесных соотношений прочность структуры гранул определяется также прочностью межкристаллических связей, обусловленных кинетикой кристаллизации и интенсивностью теплообмена между гранулой и охлаждающим агентом.

Математическая модель процессов охлаждения и кристаллизации базируется на расчете температурного поля гранул на основе уравнения нестационарной теплопроводности Фурье для шара [210]:

$$c_p(\rho \frac{\partial t}{\partial \tau}) = (\frac{\partial}{\partial r}) (\lambda \frac{\partial t}{\partial r}) + (2\lambda/r) (\frac{\partial t}{\partial r}). \quad (5.33)$$

Граничным условием на фазовых фронтах является условие Стефана, показывающее, что на сферах  $r_n$ , температуры которых достигали температур  $t_n$ , соответствующих фазовым превращениям между  $n$ -й и  $(n+1)$ -й модификациями, происходит тепловыделение

$$\lambda \left. \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r_{n+0}} - \lambda \left. \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r_{n-0}} = L_n \rho \frac{dr_n}{d\tau}, \quad (5.34)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность вещества;  $r$  — радиус гранулы;  $\tau$  — время охлаждения.

Граничные условия в центре и на поверхности гранулы характеризуют уравнения

$$\left. \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r=r_{n-0}} = -\frac{\alpha}{\lambda} (t_n - t_{\text{воз}}) \quad (5.35)$$

при  $r=r_n$   $t=t_n=\text{const.}$

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  определяют из уравнения

$$\text{Nu} = 0,37 \text{Re}^{0,6} \text{Pr}^{0,33} \quad (5.36)$$

для диапазона  $200 < \text{Re} < 3000$ .

Скорость обтекания гранулы потоком воздуха, зависящую от числа  $\text{Re}$ , определяют с учетом скорости движения гранул в полете из уравнений движения:

$$\left. \begin{aligned} m d^2 x / d\tau^2 &= (-1/2 \xi F \rho v^2)_x \\ m d^2 y / d\tau^2 &= (-1/2 \xi F \rho v^2)_y + mg \end{aligned} \right\}, \quad (5.37)$$

где  $\xi$  — коэффициент лобового сопротивления гранулы;  $x$  и  $y$  — абсцисса и ордината (отсчет сверху вниз);  $v$  — скорость движения гранулы.

Для турбулентного и переходного режимов обтекания гранул коэффициент сопротивления в первом случае  $\xi = \text{const} = 0,45$ , а во втором  $\xi = 18,5 \text{Re}^{-0,6}$ .

Начальные условия при  $\tau=0$ :

$$t(\tau, r) = f(r); \quad \psi = \psi_{\text{вх}}; \quad v = v_{\text{вх}},$$

где  $\psi$  — угол между касательной к траектории полета гранулы и осью;  $v$  — скорость движения гранулы относительно охлаждающей среды.

Практический интерес представляет температура, которую приобретает гранула в адиабатических условиях после завершения процесса выравнивания поля температур в ней. Решение уравнений (5.33) — (5.37) позволяет найти пространственное и временное распределение температур в грануле.

Сформулированная задача относится к классу нелинейных краевых задач стефановского типа. Эта задача не имеет достаточно строгого аналитического решения; расчеты вели с помощью ЭЦВМ. На рис. 5-42 изображены расчетные кривые изменения температуры на поверхности гранулы  $t_{\text{пов}}$ , в центре гранулы  $t_c$ , средней эффективной температуры гранулы  $t_{\text{ср.эф}}$  и средней

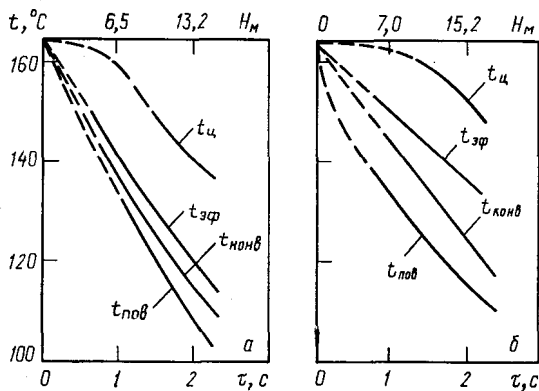


РИС. 5-42. Изменение температур  $t_{\text{пов}}$ ,  $t_c$ ,  $t_{\text{ср.конв}}$  при охлаждении гранул диаметром  $d_r$  2 мм (а) и 3 мм (б), падающих в башне с высоты  $H_m$

температуры гранул  $t_{\text{ср.конв}}$  без учета внутреннего термического сопротивления.

Нечеткая картина протекания кристаллизации вносит ряд трудностей и неточностей в тепловые расчеты гранулирования сложных НР- и НРК-удобрений [211]. В связи со склонностью к переохлаждению значительная доля вещества по мере снижения температуры, отвердевая, остается, по-видимому, в аморфном состоянии. Поэтому для расчета кристаллизации сложных удобрений неприменима система уравнений, основанная на задаче Стефана. Хотя в сечении гранул возникает температурный перепад, достигающий на лобовой стороне нескольких десятков градусов, по существу, кристаллизация происходит во всем объеме гранулы, но более интенсивно — ближе к наружной поверхности.

Четкие площадки кристаллизации для эвтектики НР, наблюдаемые при медленном отводе тепла ( $v=0$ ), с повышением  $v$  укорачиваются. Такой механизм процесса позволяет выполнить тепловой расчет либо на основе конвективного теплообмена с последующим учетом влияния внутреннего теплового сопротивления, либо как задачу нестационарной теплопроводности сферы в граничных условиях III рода по уравнению

$$(t_0 - \bar{t}_{\text{гр}}(\tau)) / (t_0 - t_{\text{в}}) = 1 - \sum_{n=1}^n B_n \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}),$$

где  $t_0$  — начальная температура расплава;  $\bar{t}_{\text{гр}}(\tau)$  — средняя температура гранулы к моменту времени  $\tau$ ;  $B$  и  $\mu$  — соответственно коэффициенты и корни характеристического уравнения, приведенные в [212]. Для малых значений  $B_1$ , соответствующих нашим задачам, достаточно применения  $B_1$  и  $\mu_1$ .

#### 5.4.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ В БАШНЯХ

Влияние различных параметров на процесс охлаждения и кристаллизации в башне видно из анализа его математической модели. В отличие от других методов гранулирования формирование гранул по размерам в башне происходит не в течение всего времени пребывания в аппарате, а лишь в первый момент — на стадии диспергирования плава. Размер и однородность капель определяются условиями истечения, подробно рассмотренными в работах [212, 213]. Практически для расчета грануляционной башни задаются размером капель и по ним определяют остальные параметры процесса.

От размера капель зависит прежде всего высота падения частиц, необходимая для их затвердевания. Время отвода заданного количества тепла  $\tau$  определяется коэффициентом теплоотдачи и поверхностью частиц. Для предотвращения комкования продукта при ударе о псевдоожиженный охлаждающий слой, расположенный в нижней части башни, в полете необходимо отвести от продукта 75—85% теплоты кристаллизации. В случае удара о дно башни эта величина возрастает до 95—96% [214].

Для гранул различного размера удельная поверхность единицы массы пропорциональна  $d^{-1}$ , а  $\alpha_{\text{конв}} \sim v^{0,5}_{\text{отн}} d^{-0,5}$ . Следовательно,  $\tau \sim d^{1,5} v_{\text{ит}}^{-0,5}$ , т. е. время кристаллизации, например, для гранул  $d=3$  мм по сравнению с  $d=1$  мм, возрастает приблизительно в 4 раза. Еще больше возрастает высота падения, поскольку крупные гранулы падают быстрее. Капли с  $d > 3$  мм гидродинамически неустойчивы и либо распадаются на более мелкие, либо перерождаются в чашеобразные пустотелые оболочки. В расчетах следует исходить из размера гранул 3 мм.

На ход охлаждения плава влияет удельный расход воздуха, с увеличением которого в 2 раза теплоотвод, например, от капель плава аммиачной селитры с  $d=1,7$  мм возрастает на 20%. Однако для более крупных гранул эффект заметно меньше (для  $d=3$  мм — 5%). Увеличение удельного расхода воздуха сверх обычно принимаемого (8—12 кг/кг) практически нецелесообразно.

При выборе расхода воздуха следует учитывать неравномерность орошения по сечению башни, в особенности при разбрызгивании центробежными грануляторами. В зоне максимального орошения фактический удельный расход воздуха примерно в 2 раза ниже среднего, что должно быть учтено в тепловых расчетах.

Превышение плотности орошения при тех же удельных расходах воздуха приводит к возрастанию его скорости. При скоростях 1,5—2 м/с заметен тормозящий эффект на падающих гранулы без изменения коэффициента теплоотдачи, что обеспечивает ту же степень охлаждения при меньшей высоте падения. Увеличение скорости свыше 2 м/с практически возможно при условии вывода воздуха из башни ниже расположения диспергатора, что исключает торможение струй и слияние капель. С возрастанием скорости увеличивается вынос продукта из башни, поэтому величину скорости надо оптимизировать. В действующих промышленных башнях она составляет 0,4—2,0 м/с.

Полнота кристаллизации, а следовательно, время и высота падения гранул зависят от химического состава и концентрации плава. Так, при остаточном влагосодержании плава аммиачной селитры 1,5% для протекания кристаллизации на 90% необходимо охлаждать гранулы до 80 °С, а при влагосодержании 0,2% такой же эффект достигается при 140 °С. Практически такое изменение влагосодержания приводит к возможности увеличения температуры продукта в нижней части башни летом с 80—90 до 120—130 °С.

Введение добавок также изменяет условия кристаллизации, в частности для аммиачной селитры и карбамида уменьшается коэффициент объемного расширения. Виды добавок и их эффективность описаны в ряде работ [211, 215].

Для ускорения кристаллизации в расплав вводят мелкодисперсные твердые частицы. Образование мелких кристаллов способствует более плотной упаковке кристаллов в застывших гранулах.

Наличие твердых включений не всегда положительно сказывается на гранулообразовании. Примером тому плавы NP- и NPK-удобрений, которые из-за повышенной вязкости распыливаются центробежными грануляторами, имеющими увеличенные размеры отверстий истечения. Отсюда необходимость снижения плотности и равномерности орошения, увеличение времени кристаллизации и высоты падения. Дополнительные трудности возникают с NPK-плавом из-за ограниченной растворимости в нем хлорида калия и возможности нежелательной конверсии. Поэтому следует ограничивать время пребывания плава в смесителе и строго соблюдать температурный режим. Процесс упрощается при использовании сульфата калия.

NP- и NPK-плавы склонны к значительному переохлаждению. Кристаллизация как бы не успевает за отводом тепла. Так, если процесс расплавления обоих веществ идет в интервале 165—175 °С, то кристаллизация в условиях быстрого охлаждения начинается у NP-плавов при 130—120 °С, а у NPK — при 110—100 °С. Достаточное отверждение гранул наступает лишь при температуре 100 °С для NP- и 80—70 °С — для NPK-плава. Дальнейшее охлаждение ведут в специальных холодильниках.



Равномерное смешение плава с добавками непосредственно перед кристаллизацией значительно упрощает гранулирование и улучшает свойства продукта. Особенно перспективно это в способе, включающем падение разбрызгиваемых капель через облако пылевидных частиц на поверхность псевдоожигенного слоя, генерирующего это облако [216]. При прохождении капли через пылевидные частицы последние прилипают к ее поверхности, образуя тонкую, но достаточно отвердевшую оболочку, предохраняющую гранулу от деформации при попадании в псевдоожигенный слой. Различные вещества в разной степени прилипают к поверхности капель. Высота облака частиц и скорость потока воздуха не сказываются на количестве захваченной каплями пыли.

Этот же способ применен [211] для введения в плавы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  хлорида калия, который охлаждает плавы, что резко тормозит развитие реакции конверсии и интенсифицирует образование твердой оболочки. Псевдоожигенный слой хлорида калия с частицами размером 5–100 мкм размещался по всему сечению башни и служил как для генерации пылевого потока концентрацией 400–500 г/м<sup>3</sup>, так и для охлаждения гранул. На выходе из башни воздух очищали от пыли в тканевых фильтрах. Гранулы содержали 32–42%  $\text{KCl}$ , причем 90–95% его в наружном слое толщиной 0,50–0,55 мм.

Дальнейшая перспектива использования псевдоожигенного слоя пылевидных частиц в нижней части грануляционной башни прежде всего зависит от того, удастся ли распыливать плавы сложных удобрений с плотностью орошения большей, чем обеспечивает центробежный гранулятор, поскольку этот способ рационален лишь при высокой плотности орошения.

Применение псевдоожигенного слоя продукта для его доохлаждения дает ряд важных преимуществ: увеличение удельного расхода воздуха и, как следствие, плотности орошения, т. е. позволяет сократить площадь башни; возрастание скорости воздуха в башне усиливает торможение полета гранул и увеличивает время падения, что дает возможность уменьшить высоту башни; смягчение удара гранул о псевдоожигенный слой, что позволяет уменьшить степень отверждения в башне, т. е. уменьшить ее высоту; равномерное распределение по сечению башни и более полное использование охлаждающего воздуха; упрощение эксплуатации башни за счет устранения налипания продукта. Так, размещение псевдоожигенного слоя на дне башни в производстве карбамида позволяет в 5–7 раз увеличить среднюю плотность орошения и в 1,5–2 раза снизить высоту падения гранул размером 2–3 мм [211].

#### 5.4.3. ОХЛАЖДЕНИЕ ГРАНУЛ В АППАРАТАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

**Процесс охлаждения.** Теплообмен между твердыми частицами и газом в псевдоожигенном слое характеризуется следующими особенностями: температура твердых частиц (гранул) прак-

тически постоянна в объеме всего псевдооживленного слоя; температура охлаждающего агента (воздуха) изменяется на активном участке (вблизи газораспределительной решетки) и практически постоянна в остальном объеме слоя.

Перенос тепла (охлаждение) в псевдооживленном слое складывается из следующих стадий [217]: отвод тепла из системы с потоком оживающего агента; перенос тепла от поверхности твердых частиц к потоку оживающего агента; распределение теплового потока внутри гранулы.

Признаком эффективного отвода тепла из псевдооживленной системы твердых частиц является равенство температур гранул и воздуха на выходе из слоя. Оно обеспечивается при достаточной высоте псевдооживленного слоя, когда  $H_{сн} > h_a$ , а также при условии равномерного распределения оживающего агента в объеме слоя и полном перемешивании твердой фазы. При этом высоту активной зоны теплообмена можно рассчитать из теплового баланса по уравнению

$$h_a = 0,36 \cdot 10^4 v p c r_{\tau} / [\alpha (1 - \varepsilon)], \quad (5.38)$$

где  $\rho$  — плотность среды;  $c$  — теплоемкость среды;  $r_{\tau}$  — радиус твердой частицы;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $\varepsilon$  — порозность псевдооживленного слоя.

Высота  $h_a$ , рассчитанная по уравнению (5.38) для гранул аммиачной селитры ( $d = 2$  мм,  $v = 2$  м/с), составляет  $\approx 20$  мм. В реальных условиях, как показывает опыт эксплуатации промышленных аппаратов [209], практически невозможно создать равномерный псевдооживленный слой малой высоты, что обусловлено неравномерным распределением оживающего агента по сечению газораспределительной решетки. Высота псевдооживленного слоя в промышленных аппаратах обычно составляет 0,1—0,15 м, тепло в этом случае отводится практически полностью; температуры гранул и воздуха на выходе из основного объема слоя почти совпадают. Это утверждение, однако, справедливо преимущественно для аппаратов цилиндрической формы при условии полного перемешивания частиц. Применение аппаратов прямоугольной или лотковой формы для охлаждения гранул в псевдооживленном слое приводит порой к тому, что  $t_b > t$  или  $t_b < t$  в зависимости от степени завершенности теплообмена в условиях перемешивания твердой фазы, близких к вытеснению.

Теплообмен между твердыми частицами и оживающим агентом  $\alpha_{\tau}$  зависит от теплопроводности пленки газа, окружающей частицу, и величины конвекции  $\alpha_k$ . Составляющей теплообмена, определяемой излучением  $\alpha_{из}$ , для низкотемпературных псевдооживленных систем обычно пренебрегают вследствие ее малости. В экспериментальных исследованиях обычно получают  $\alpha$  как результат совместного действия  $\alpha_{\tau}$  и  $\alpha_k$ . Отвод тепла теплопроводностью от сферической гранулы через шарообразную газовую пленку можно выразить следующим уравнением:

$$\alpha_{\tau} = 2\lambda / [d_{\tau} (1 - d_{\tau}/d_0)], \quad (5.39)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности среды (воздуха);  $d_{\tau}$  — диаметр гранулы;  $d_0$  — диаметр газовой пленки, окружающей частицу.

Для одиночной частицы  $d_0 \rightarrow \infty$ ,  $\alpha_{\tau} \rightarrow 2\lambda/d_{\tau}$ , а число  $Nu = \alpha_{\tau} d_{\tau} / \lambda \rightarrow 2$ . В работе [218] уравнение (5.39) применено к псевдооживленному слою с учетом условия  $d_{\tau}/d_0 > 0,5$ .

Анализ обширных экспериментальных данных позволяет рекомендовать следующие зависимости для расчета теплообмена при охлаждении гранул в псевдооживленном слое:

при $5 \leq Re < 70$	$Nu = 0,021 Re^{1,4}$ ,	[219]	} (5.40)
при $70 \leq Re \leq 200$	$Nu = 0,38 Re^{0,8}$ ,	[219]	
при $60 \leq Re \leq 500$	$Nu = 0,316 Re^{0,8}$ ,	[220]	

Представляет интерес сопоставление интенсивности теплообмена в зависимости от  $Re/\epsilon$  для одиночной частицы, неподвижного и псевдооживленного слоев [209, 218]. В области  $Re/\epsilon < 100$  интенсивность теплообмена в неподвижном и псевдооживленном слоях ниже, чем для одиночной сферической частицы. Это явление объясняется [218] неравномерностью распределения скорости оживающего агента, обтекающего частицы. Поэтому при малой скорости существует вероятность агрегирования частиц, и их поверхность не полностью участвует в теплообмене. С увеличением скорости оживающего агента равномерность обтекания частиц газовым потоком возрастает, происходит обнажение всей поверхности частиц, и интенсивность теплообмена в таком псевдооживленном слое становится равной интенсивности при обтекании одиночной частицы. При  $Re/\epsilon > 100$  происходит турбулизация газовой пленки, окружающей частицу, и интенсивность теплообмена превышает значения, характерные для обтекания одиночной частицы. В этой области и охлаждается большинство гранулированных продуктов, в частности минеральных удобрений.

Математическое описание процессов переноса тепла для условий внутренней задачи, касающейся распределения теплового потока внутри гранулы, достаточно подробно дано в работе [212].

В технологии минеральных удобрений охлаждение гранул проводят после любого процесса гранулирования, поскольку для сохранения требуемых физических свойств удобрений температура продукта не должна превышать 40—50 °С. Особенности охлаждения товарной фракции минеральных удобрений в псевдооживленном слое рассмотрены в ряде работ [221—223]. Рекомендуемая высота слоя — до 0,15 м, число псевдооживления — 2—3. Подтверждено [211], что степень охлаждения материала не зависит от высоты слоя, а тепловой расчет при выбранных скоростях оживающего агента можно выполнить на основе теплового баланса.

В псевдооживленном слое процесс кристаллизации заканчивается и идет охлаждение за счет отвода тепла влажным атмосферным воздухом при одновременном массообмене между ним и капиллярно-пористым продуктом. Одной из трудностей, возникающих при осуществлении этого процесса, является увлажнение удобрений.

Их сорбционные свойства в этих условиях исследованы в работе [223]. Материал после высушивания помещали в псевдооживленный слой, продуваемый воздухом с заданной относительной влажностью. Полученные изотермы сорбции приведены на рис. 5-43 (а—г). Используя эти изотермы, можно вычислить энергию связи влаги с материалом и определить его влагоаккумулирующую способность.

Для некоторых удобрений необходимо использовать кондиционированный, т. е. осушенный, воздух. Иногда достаточно его подогреть, снизив тем самым относительную влажность. Подогрев на 3—7 °С обычно обеспечивает нагнетающий вентилятор.

Стабильность работы холодильника с псевдооживленным слоем характеризуется постоянством соотношения  $(T_{\text{в вых}} - T_{\text{пр}}) / (T_{\text{в вых}} - T_{\text{в вх}})$ . Показано [224], что эта величина зависит от соотношения ширины и длины прямоугольного аппарата, т. е. от его конструкции.

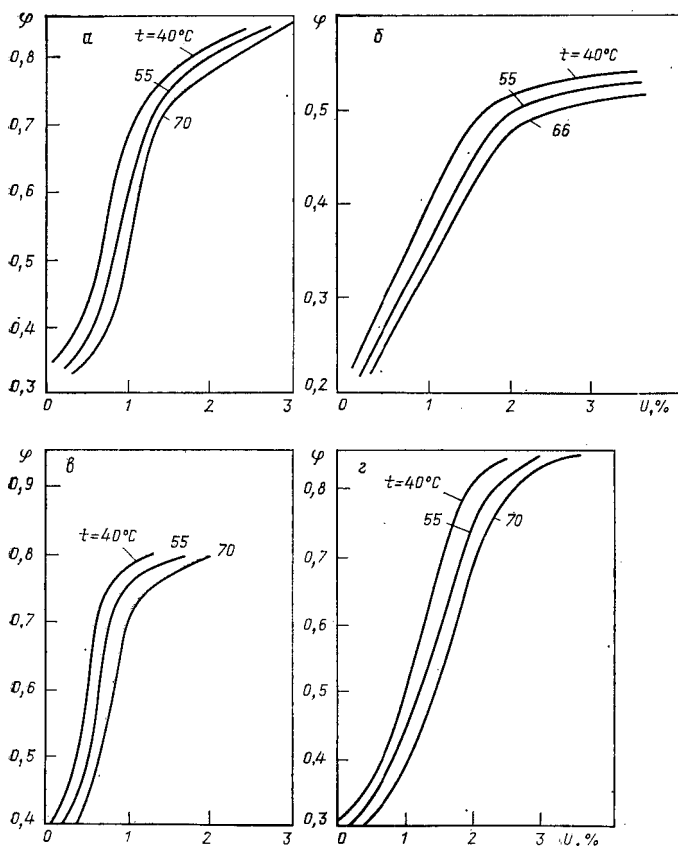


РИС. 5-43. Изотермы сорбции минеральных удобрений:  
а — аммофос; б — нитроаммофоска; в — суперфосфат; г — двойной суперфосфат

**Охлаждающие аппараты.** При гранулировании разбрызгиванием жидкости в инертную среду (газовую или жидкую) формирование структуры гранул осуществляется в результате охлаждения их в грануляционной башне, псевдоожиженном слое порошка, гранул или в движущемся слое жидкости. Основным устройством, определяющим размер и форму гранул, является разбрызгиватель. От качества его работы зависит не только равномерность размеров получаемых гранул, но и допустимые плотность орошения, скорость охлаждающего агента и высота падения гранул, т. е. режим охлаждения. По методу диспергирования разбрызгиватели делятся на центробежные, статические и вибрационные.

Центробежный разбрызгиватель представляет собой конический перфорированный тонкостенный стакан, подвешенный вершиной книзу на верти-

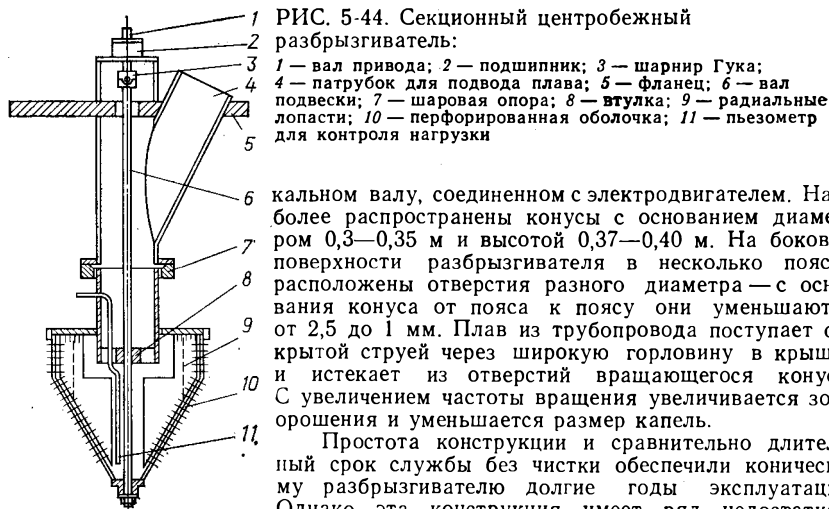


РИС. 5-44. Секционный центробежный разбрызгиватель:

1 — вал привода; 2 — подшипник; 3 — шарнир Гука; 4 — патрубок для подвода плава; 5 — фланец; 6 — вал подвески; 7 — шаровая опора; 8 — втулка; 9 — радиальные лопасти; 10 — перфорированная оболочка; 11 — пьезометр для контроля нагрузки

кальном валу, соединенном с электродвигателем. Наиболее распространены конусы с основанием диаметром 0,3—0,35 м и высотой 0,37—0,40 м. На боковой поверхности разбрызгивателя в несколько поясов расположены отверстия разного диаметра — с основания конуса от пояса к поясу они уменьшаются от 2,5 до 1 мм. Плав из трубопровода поступает открытой струей через широкую горловину в крышке и истекает из отверстий вращающегося конуса. С увеличением частоты вращения увеличивается зона орошения и уменьшается размер капель.

Простота конструкции и сравнительно длительный срок службы без чистки обеспечили коническому разбрызгивателю долгие годы эксплуатации. Однако эта конструкция имеет ряд недостатков: широкий спектр размеров гранул; неравномерное

орошение сечения башни (до 30% почти неорошаемой поверхности и двукратное превышение максимальной плотности орошения над средней) и сегрегация гранул по размерам по сечению башни, что вследствие ухудшения теплообмена приводит к необходимости снижения производительности. Различный напор плава у отверстий, находящихся на разных уровнях, и высокие скорости вылета (более 5 м/с) ухудшают равномерность дробления струи (по касательной и к поверхности вращающегося конуса); одностороннее ее сжатие и вихревое движение воздуха вблизи разбрызгивателя нарушают условия разрыва струи, что приводит к увеличению дисперсности гранул.

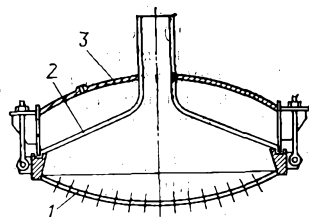
Угловые частоты вращения плава вблизи оси конуса и его стенки резко различаются, причем тем больше, чем выше расход плава. Истечение плава из отверстий происходит не под действием центробежной силы, а под действием гидростатического давления и с гораздо меньшей скоростью, чем из нижних рядов. При этом усиленно орошается сравнительно узкое кольцо поперечного сечения башни.

Для повышения производительности и улучшения распределения нагрузки по сечению башни предложен [213] секционный разбрызгиватель с вращающимися радиальными перегородками (рис. 5-44.). Перегородки приводят плав во вращение с частотой соответствующей частоте вращения перфорированной оболочки, поэтому центробежный напор возрастает, и скорость истечения струй в верхней части разбрызгивателя увеличивается. Такая конструкция позволяет в 1,5—2 раза увеличить производительность центробежного разбрызгивателя, более равномерно распределить плав и уменьшить слабоорошаемую поверхность центральной зоны башни до 5—7% от ее поперечного сечения. Для башен диаметром 16 м рекомендуются разбрызгиватели диаметром 0,2—0,3 м и высотой 0,35 м с отверстиями диаметром 1,25—1,35 мм. Производительность такого аппарата достигает 60 т/ч, что соответствует средней плотности орошения (в расчете на полное сечение башни) 300 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Более равномерный гранулометрический состав (по сравнению с центробежными распылителями) дают статические разбрызгиватели леечного типа (рис. 5-45). Для них рекомендуются выпуклые днища диаметром 0,4—0,5 м. При статическом напоре плава 1,1 м скорость истечения достигает 5 м/с, а диаметр орошаемой площади составляет 3—3,5 м. Для обслуживания од-

РИС. 5-45. Статический леечный  
гранулятор:

1 — перфорированное днище; 2 — корпус;  
3 — рубашка



ной грануляционной башни в ее верхней части устанавливают 5—6 леечных грануляторов. Такая компоновка позволяет улучшить равномерность орошения и довести его до 500—600 кг/(м<sup>2</sup>·ч), а также дает возможность производить чистку последовательно каждого разбрызгивателя без остановки башни.

С разбрызгивателями жидкости других типов, в том числе и для грануляторов, работающих по методу окатыwania и распыливания жидкости на поверхность частиц, а также с методами их расчета можно познакомиться в работах [213, 225—227].

Разбрызгиватели формируют размер капель, которые далее должны превратиться в твердые частицы. Для осуществления процессов кристаллизации и гранулирования применяют железобетонные или металлические башни (полые или с насадкой в нижней части) диаметром 10—20 м и высотой 15—80 м, в которых наверху размещены разбрызгиватели плава и воздухоотводные устройства, а внизу — щели для забора воздуха и устройство для выгрузки гранул.

Для хорошего распределения воздуха его можно вводить через перфорированный конус. В одной из конструкций конус состоит из наклонных кольцевых ступеней, расположенных с промежутками, через которые поступает воздух, нагнетаемый вентиляторами.

Затвердевшие гранулы, достигая низа башни, ударяются о коническую часть и скатываются на днище, а затем скребком перемещаются к выгрузочной щели. Для уменьшения налипания незатвердевшего материала на стенки и конусы башни их футеруют полимерными пленками или листами фторопласта. Применяют также вибрационные устройства.

В нижней части башни устанавливают специальный металлический каркас, не соединенный с ее корпусом. На таком каркасе монтируют стальной конус, состоящий из четырех поясов, каждый из которых закреплен на каркасе подвесками. На трех верхних конусах имеются периодически работающие вибраторы; на участках наибольшего налипания на конус укладывают металлический прут, отбивающий наросты при включении вибраторов. Применение виброконусов позволяет значительно упростить эксплуатацию башен.

В летних условиях рекомендуется [211] следующая высота падения смеси гранул размером 1—3 мм: аммиачной селитры — 30 м, карбамида — 55—60 м, нитроаммофоса — 60—65 м, нитроаммофоски — 70 м. В башнях с псевдооживленным слоем на дне высота падения может быть уменьшена на 30—40 %.

Предложено в нижней части башни диаметром 16 м устанавливать аппарат с псевдооживленным слоем площадью 60—70 м<sup>2</sup>, овальной формы, с патрубками для выгрузки по концам большой оси. Круг площадью 50—



60 м<sup>2</sup> орошается виброгранулятором с фактической плотностью 1000—1200 кг/(м<sup>2</sup>·ч), обеспечивающей производительность по карбамиду 60 т/ч. Неорошаемая площадь размещена вблизи выгрузки и предназначена для выравнивания температуры гранул. Башня должна работать под разрежением, для чего производительность верхнего вентилятора должна быть в 1,5—2 раза больше нижнего.

При эксплуатации башен возможно образование и унос пыли. Наблюдения показывают, что основная часть пыли находится вблизи разбрызгивателя.

Источниками пыли являются мелкие капли, образующиеся при обычном дроблении жидкости и при нарушении режима дробления, т. е. при соударении струй или под действием дополнительных возмущений, а также в результате истирания в псевдооживленном слое. Выравнивание гранулометрического состава частиц наложением вибраций при разбрызгивании, созданием высококачественных диспергаторов жидкости и тщательным соблюдением правил их эксплуатации позволит уменьшить унос продукта из башни.

Для уменьшения уноса зону размещения разбрызгивателей ограждают кольцевым бортом высотой 1,5—2,0 м, а трубы для выброса воздуха размещают ближе к стенке башни. Скорость воздуха в верхней части башни должна быть меньше скорости витания брызг, образующихся при разрыве струи. Во избежание пролива недиспергированного плава в моменты пуска и остановки виброгрануляторов предусматривают дополнительный напор с помощью горячего воздуха.

В промышленных грануляционных башнях, где скорость воздушного потока изменяется в пределах 0,3—0,4 м/с, унос пыли обычно составляет 1—2 кг/т. В башнях с псевдооживленным слоем скорость воздуха возрастает до 1,5—2,0 м/с и при том же фракционном составе получаемых гранул унос пыли неизбежно возрастает, что приводит к необходимости дополнительной очистки воздуха с возвратом пыли в процесс.

Охлаждение гранул может быть организовано в псевдооживленном слое с одной или несколькими ступенями.

В зависимости от высоты слоя материала на каждой ступени возможна различная степень перемешивания частиц. Предельными схемами будут: полное перемешивание в слое высотой, соизмеримой с его поперечным размером, и идеальное вытеснение в тонком слое с направленным перемещением материала поперек потока воздуха.

В промышленных аппаратах с тонким псевдооживленным слоем последний состоит из большого числа «ячеек кипения», характеризующихся восходящим потоком частиц в центре и нисходящим по периферии. Значительное преобладание вертикальных перемещений приводит к интенсивному перемешиванию в ячейках при относительно небольшом обмене между ячейками. В результате материал проходит последовательно через большое число ячеек, имеющих ограниченное взаимное перемешивание, что можно рассматривать как схему полного вытеснения.

Отклонение от описанной структуры потока в промышленных аппаратах может происходить из-за забивания решетки, возникновения застойных зон, неравномерности распределения материала и воздуха по сечению аппарата, а также из-за перемешивания частиц смежных «ячеек». Рассчитано [211], что за время пребывания в охладителе (2—3 мин) обмен между ячейками в слое высотой 0,1 м осуществляется на 5—10%. Для аппаратов с высотой слоя,



РИС. 5-46. Номограмма для расчета  
одноярусных холодильников гранул:

$t_{пр}$  — температура продукта после охлаждения  
(если до охлаждения  $t_n = 85^\circ\text{C}$ );  
 $t_n$  — поправка;  $t_{вх}$  — температура  
теплоносителя на входе в слой;  $t_{от} = t_n - 85$

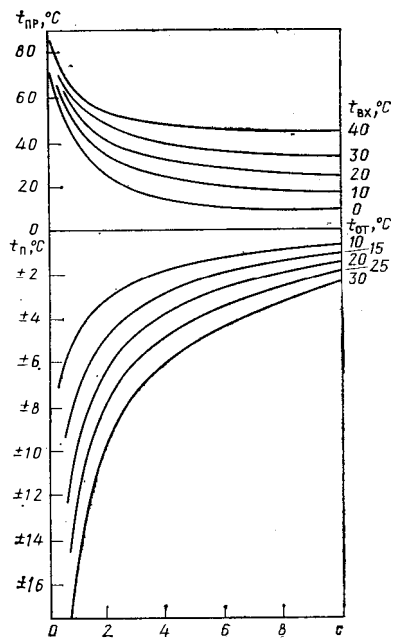
в 25—70 раз меньшей его длины, приме-  
ним расчет по схеме идеального вы-  
теснения.

Аппараты для охлаждения про-  
дукта помещают в нижней части  
башни непосредственно под кону-  
сом. Большая часть охладителей  
для удобства эксплуатации уста-  
новлена на тележку. На некото-  
рых предприятиях в корпусе баш-  
ни имеется решетка площадью  
35—40 м<sup>2</sup> или созданы две само-  
стоятельно работающие ступени  
охлаждения в виде решетки пло-  
щадью 12—15 м<sup>2</sup> в конусе башни  
и выносного одноступенчатого ап-  
парата. Отключение второй сту-  
пени позволяет избежать переохлаждения гранул в зимнее вре-  
мя, что увеличивает их прочность.

В выносных прямоугольных аппаратах разной конструкции предусматривают необходимость распределения материала по их ширине, дробное введение воздуха с регулировкой его расхода шиберами, установку двух газораспределительных решеток: верх-  
ней с живым сечением 3—4% при диаметре отверстий 2—3 мм  
и нижней — с отверстиями диаметром 30 мм и шагом 50 мм. Ап-  
параты выполняют из конструкционной, а верхнюю решетку —  
из нержавеющей стали. Особенности встроенных в башню охла-  
дителей рассмотрены в работе [211].

Двухступенчатый охладитель имеет расположенные друг над  
другом секции, соединенные центральным перетоком. Нижний  
слой разделен на две зоны: центральную и периферийную, где  
установлены сливные патрубки с клапанами. Производительность  
перетока (диаметром 0,75/0,45 м и высотой над нижней решеткой  
0,06—0,07 м) не менее 50 т/ч.

Обращено внимание [211], что работоспособность аппарата  
зависит от аккуратности перфорации, плоскостности и горизон-  
тальности решетки. Во избежание возникновения пульсаций в  
псевдооживленном слое и просыпания гранул под решетку нагне-  
тающие вентиляторы необходимо размещать рядом с аппаратом,  
чтобы свести к минимуму подрешеточный объем; свободное сече-  
ние решетки должно быть не более 6% при диаметре отверстий



3 мм; следует предусмотреть надежную балочную опорную конструкцию из стальных полос, поставленных на ребро.

Производительность большинства промышленных охладителей гранулированных удобрений составляет 10—35 т/ч, что соответствует удельной нагрузке 1,4—2,8 т/(м<sup>2</sup>·ч) в зависимости от свойств и начальной температуры продукта; линейная скорость воздуха в них 1,0—1,8 м/с.

Расчет одноярусного холодильника предложено [224] проводить по номограмме (рис. 5-46).

Верхняя часть номограммы составлена для начальной температуры гранул 85 °С. Если эта температура больше (меньше) 85 °С, то к конечной температуре продукта добавляется (от нее вычитается) поправка, находящаяся по нижней части номограммы. Определяя точку пересечения изотерм температур воздуха под решеткой и продукта, находят соответствующую величину  $c$ :

$$c = (1/n\delta) (c_p G_p / c_n G_n),$$

где  $1/(n\delta)$  — коэффициент, зависящий от конфигурации прямоугольной камеры, причем  $n$  — соотношение длин сторон;  $c_n$ ,  $c_p$  — теплоемкость продукта и воздуха;  $G_n$ ,  $G_p$  — расходы продукта и воздуха.

Задавая  $n$ , по приведенным ниже данным находят значение  $1/(n\delta)$ :

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$1/(n\delta)$	1	1,323	1,446	1,510	1,551	1,580	1,597	1,615	1,623	1,638

Зная свойства продукта и производительность аппарата, определяют  $G_p$ , а по скорости псевдоожижения — площадь газораспределительной решетки и ее размеры.

## 5.5. ГРАНУЛИРОВАНИЕ ПРЕССОВАНИЕМ

Технологический процесс получения гранулированных продуктов методом прессования состоит из следующих основных стадий: получение порошкообразных продуктов, смешение порошков, прессование (прокатка смеси порошков), дробление и рассев продукта. Определяющей стадией этого технологического цикла является операция непрерывного прессования, характеризующаяся уплотнением порошка от начальной насыпной плотности до конечной.

Этот процесс в отличие от описанных выше не предусматривает кристаллизацию из жидкой фазы, поскольку она проходит в подготовительных процессах получения порошков. Однако перекристаллизация, механическое сцепление и измельчение кристаллов происходят на всех стадиях гранулирования методом прессования. Закономерности уплотнения порошкообразных материалов на валковых прессах освещены в ряде работ, где отмечается существенное влияние на процесс свойств порошков, в частности их сыпучести.

### 5.5.1. СЫПУЧЕСТЬ ПОРОШКОВ И МИНИМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ПРОКАТКИ

Сыпучесть материалов — сложная комплексная характеристика, зависящая от многих факторов: плотности, гранулометрического состава, формы и состояния поверхности частиц. Указывается [228], что сыпучесть порошков определяет минимальную скорость прокатки в процессе непрерывного прессования. Чем лучше сыпучесть порошка, тем легче его прокатка, тем более плотной и прочной будет прессовка.

Основными факторами, определяющими сыпучесть порошковых материалов, являются трение и сцепление частиц между собой, затрудняющие их взаимное перемещение, т. е. когезионные силы взаимодействия между частицами.

На основании большого экспериментального материала по сыпучести зернистых материалов [229] получена следующая формула для определения сыпучести:

$$\tau = \frac{\mu}{168461\alpha} + 4,8 \left( \frac{d}{0,015} + \frac{0,005}{\mu^3} \right), \quad (5.41)$$

где  $\tau$  — время, необходимое для ссыпания 1 кг продукта, с;  $\mu$  — тангенс угла естественного откоса;  $\alpha$  — угол раствора конуса, рад;  $d$  — средний диаметр частиц, м.

В других работах [230, 231] для оценки сыпучести различных минеральных удобрений определяли угол естественного откоса, тангенс которого является мерой противодействия истечению. Установлена зависимость между коэффициентом сыпучести и свойствами порошка при его истечении из бункера:

$$m = 1 - 2(\tau_0/\sigma_n + f_1)(1 + f_1^2 - f_1), \quad (5.42)$$

где  $m$  — коэффициент сыпучести;  $\tau_0$  — напряжение сцепления;  $\sigma_n$  — нормальное напряжение;  $f_1$  — коэффициент внутреннего трения.

Известны и другие работы, в которых исследовалась сыпучесть порошковых материалов. Однако результаты этих исследований не могут быть использованы для анализа способности материалов к гранулированию, так как не устанавливают взаимосвязи между сыпучестью и параметрами процесса гранулирования.

Первая попытка установления такой зависимости для процесса гранулирования методом прессования, т. е. установления связи между сыпучестью и свойствами спрессованной ленты, предпринята в работе [232]. Для оценки свободного истечения порошкообразного материала из бункера с наклонным днищем авторами предложена следующая зависимость:

$$\tau = kM/\sin \theta A^n, \quad (5.43)$$

где  $\tau$  — время истечения порошка, с;  $M$  — масса порошка, кг;  $\theta$  — угол естественного откоса;  $k$ ,  $A$  — эмпирические коэффициенты;  $n$  — поправочный эмпирический коэффициент.

Экспериментальная проверка [233] показала отсутствие однозначной зависимости между сыпучестью порошков, толщиной и плотностью лент при этом способе оценки. В этой же работе исследовано истечение различных порошков на лабораторном валковом прессе. Показано, что с увеличением размера частиц от 0,05 до 0,3 мм их сыпучесть в вакууме монотонно убывает, а в воздухе эта зависимость экстремальна. Однако обобщенной зависимости для расчета сыпучести порошков при различных условиях прокатки авторы не приводят.

Сыпучесть порошков определяли [234] на валковом прессе с валками диаметром 0,185 м и длиной 0,1 м. Сыпучесть рассчитывали по формуле

$$\bar{Q} = M/s_{\text{м}}\tau, \quad (5.44)$$

где  $\bar{Q}$  — сыпучесть, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $M$  — масса материала, просыпающегося через зазор, площадью  $s_{\text{м}}$  за время  $\tau$ , кг.

При зазоре между валками менее 1,0—1,5 мм порошки удобрений с частицами эквивалентным диаметром 0,15—0,22 мм не просыпаются без внешнего воздействия. С увеличением зазора сыпучесть порошков монотонно возрастает. В практике гранулирования продуктов методом прессования зазоры более 10 мм не применяют, что и определило область исследований. Вероятно, при дальнейшем увеличении зазора его влияние на сыпучесть будет уменьшаться.

Зависимость сыпучести от влажности порошков экстремальна; максимальным значениям сыпучести некоторых удобрений соответствуют следующие интервалы влажности [234]:

Продукт . . .	РК-смесь	Аммофос	Хлорид калия
$d_a$ , мм . . .	0,20—0,22	0,20	0,16
$w$ , % . . .	1,5—2,2	0,45—0,65	0,10—0,18

Сопоставляя эти значения влажностей с влажностью, соответствующей минимальным коэффициентам внутреннего трения, можно констатировать, что максимальная сыпучесть порошков определяется минимальными значениями коэффициентов внутреннего трения.

Важнейшим условием оптимизации процесса гранулирования методом прессования является снижение эффективности процесса («потеря работы прессования») вследствие необходимости преодоления внутреннего трения частиц прессуемых материалов. С учетом этого обстоятельства интервалы влажности порошков, которым соответствуют минимальные коэффициенты внутреннего трения и максимальные значения сыпучести, следует рассматривать как оптимальные параметры гранулирования методом прессования. По промышленным данным, в этих условиях обеспечиваются также наибольшие плотность и прочность гранул.

Влияние химического состава продукта на его сыпучесть видно из рис. 5-47, где показана зависимость  $\bar{Q}$  и  $f_1$  от рН, обусловленная размером и формой кристаллов фосфатов аммония различных модификаций. Для оценки влияния гранулометрического состава порошка на его сыпучесть в качестве модельного материала был использован [234] хлорид калия.

Максимальная сыпучесть наблюдается при диаметре частиц  $d_a=0,4$  мм. С увеличением размеров частиц порошка и при постоянном зазоре между валками, большем размера частиц в 15 раз и менее, сыпучесть уменьшается, что обусловлено сводообразованием. Очевидно, при зазоре, равном размеру частиц, сыпучесть равна нулю. С уменьшением размера частиц сыпучесть также уменьшается, так как увеличивается коэффициент внутреннего трения.

В результате обработки экспериментальных данных получены следующие эмпирические зависимости для расчета сыпучести порошков  $[\bar{Q}, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})]$ :  
при  $h/d_s \geq 15$

$$\bar{Q} = 0,072 A r^{0,05} \frac{h}{[h + 2R_b(1 - \cos \alpha_n)]^{0,1}} \cdot \frac{1}{f_1}, \quad (5.45)$$

при  $h/d_s < 15$ .

$$\bar{Q} = 0,072 A r^{0,05} \frac{h}{[h + 2R_b(1 - \cos \alpha_n)]^{0,1}} \cdot \frac{1}{f_1} \lg \frac{h}{d_s}, \quad (5.46)$$

где  $h$  — зазор между валками, м;  $R_b$  — радиус валков, м;  $\alpha_n$  — угол подачи материала;  $f_1$  — коэффициент внутреннего трения.

Практическое использование результатов исследования сыпучести порошков сводится к следующему:

повышение сыпучести прессуемой шихты может быть достигнуто вакуумированием шихты, так как вязкость газовой фазы входит в знаменатель числа Архимеда, или использованием газов с меньшей вязкостью, чем воздух. Оно способствует увеличению производительности валковых прессов, обеспечивает получение более плотной и однородной плитки (прессата);

полученные закономерности изменения сыпучести могут быть положены в основу расчета минимальной скорости прокатки порошков на валковых прессах.

Если предположить, что плотность порошкообразного материала в процессе его уплотнения изменяется скачкообразно от насыпной плотности до плотности плитки  $\rho_n$ , а масса порошкообразного материала равна массе плитки, то минимальная скорость прокатки равна

$$v_{\min} = \bar{Q} / \rho_n. \quad (5.47)$$

Рассчитанные по уравнениям (5.45) — (5.47) скорости прессования приведены ниже:

Показатель	РК-смесь	Аммофос
Диаметр валков $d$ , мм	900	1000
Зазор между валками $h$ , мм	7,00	3,50
Размер частиц $d_s$ , мм	0,16	0,18
Сыпучесть материала $\bar{Q}$ , $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	550	200
Скорость прессования $v_{\min}$ , м/с	0,28	0,12

## 5.5.2. АЭРОДИНАМИКА ПОРОШКОВ И МАКСИМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ПРОКАТКИ

Непрерывное уплотнение порошков прессованием на валковых прессах сопровождается активной фильтрацией воздуха, выдавливаемого в зоне деформации, через слой поступающего в эту

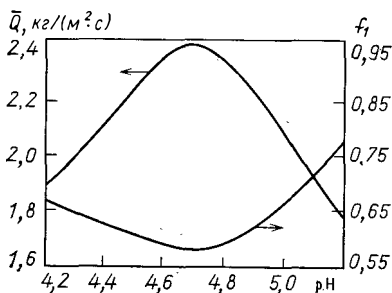


РИС. 5-47. Зависимость сыпучести  $\bar{Q}$  и коэффициента внутреннего трения  $f_1$  аммофоса влажностью 0,33% от pH

зону порошка. Известные работы по аэродинамике зернистых слоев в аппарате переменного по высоте сечения [197, 217, 235, 236] относятся к небольшому классу аппаратов конической или пирамидальной формы. Анализ особенностей фильтрации газа в слое зернистого материала в этих аппаратах показал, что ни одна из предложенных моделей не может быть принята для характеристики особенностей фильтрации в канале, образованном цилиндрическими поверхностями, что обусловлено различием законов изменения сечений по высоте аппарата. Естественно ожидать, что и аэродинамические характеристики порошков удобрений в этих условиях будут иметь свои особенности.

Предложена [237] методика исследования фильтрации выпрессовываемого воздуха через слой порошка в канале, образованном цилиндрическими поверхностями, основанная на гипотезе [233] о том, что воздух выдавливается из порошка вблизи зоны деформации в виде струй, а это приводит к изменению плотности прессуемого порошка и нарушению процесса прессования. Аналогичные предположения приведены также в работе [238]. Поэтому фильтрацию воздуха через слой порошкообразного материала в процессе его непрерывного прессования можно оценить как модель, аналогичную модели фильтрации воздуха через слой порошка в канале, образованном цилиндрическими поверхностями и газораспределительной решеткой. Место расположения решетки и ее свободное сечение при этом будут имитировать величину зазора между валами и пористость материала в зоне начала деформации, т. е. в сечении, соответствующем углу уплотнения для данных условий прокатки.

Визуальное наблюдение за стадиями фильтрации воздуха через слой порошка подтвердило предположение исследователей [233, 238] о нарушении плотности в нижней части слоя при определенных скоростях фильтрации. При фильтрации воздуха в слое более крупных частиц  $d_3 = 0,706$  мм ( $Ag > 1 \cdot 10^4$ ) и определенной скорости газа вблизи газораспределительной решетки наблюдается расслоение материала. Ниже границы расслоения плотность слоя меньше плотности вышележащих слоев. По мере увеличения расхода воздуха в этой зоне образуется свод, ниже которого наблюдается замкнутый в неподвижном объеме псевдоожиженный слой. Начальная высота этого слоя не превышает 10—15% первоначальной высоты засыпанного слоя. Образованию замкнутого псевдоожиженного слоя соответствует первый пик перепада давлений (рис. 5-48), после которого наблюдается резкое его уменьшение.

Образование границы расслоения в нижней части слоя и последующее образование псевдоожиженного слоя под сводом неподвижного материала объясняются динамическим воздействием оживающего агента, скорость которого вблизи решетки превышает скорость начала псевдоожижения данного материала в аппарате постоянного по высоте сечения. При дальнейшем увеличении расхода воздуха наблюдается увеличение размеров свода, что приводит к уменьшению перепада давлений в слое.

Моменту перехода всего слоя в псевдоожиженное состояние соответствует характерный второй пик перепада давлений. Свод обрушивается, при

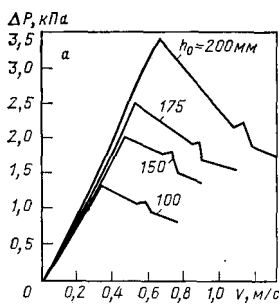
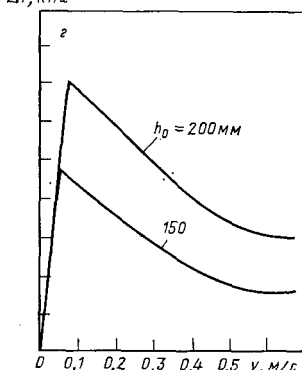
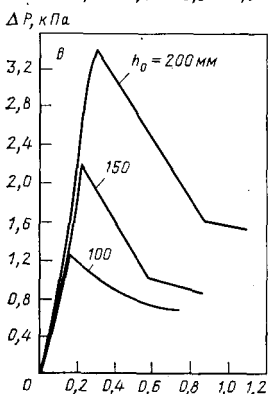
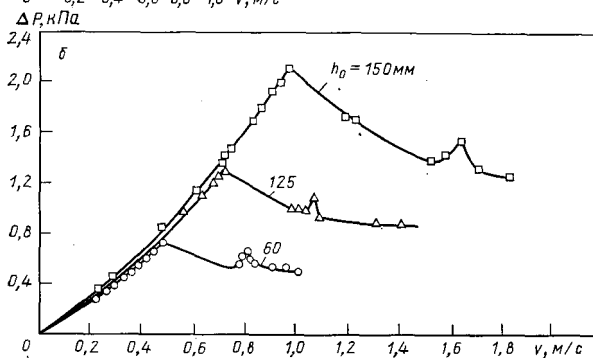


РИС. 5-48.  
Экспериментальные  
кривые псевдооживления  
частиц хлорида калия  
с эквивалентным  
диаметром  $d_a = 706$  мм  
(а), 1,410 (б), 0,350 (в)  
и 0,116 мм (г) при  
различной высоте слоя  $h_0$



этом перепад давлений увеличивается, а затем уменьшается, что обусловлено образованием характерного ядра кипения. Наблюдаются две зоны кипения — центральное ядро, в котором материал движется снизу вверх, и пристеночная зона, в которой материал опускается сверху вниз. Аналогичный характер поведения слоя после его полного псевдооживления был отмечен [197, 236] при исследовании псевдооживления в конических расширяющихся кверху аппаратах.

Анализ кривых псевдооживления показывает, что критический перепад давлений в слое, соответствующий началу полного псевдооживления, намного меньше первого пика давления, характеризующего начало сводообразования.



При фильтрации воздуха через слой более мелких частиц ( $Ar < 1 \cdot 10^4$ ) наблюдается иной характер поведения материала. Увеличение расхода воздуха сопровождается расширением всего слоя и нарушением профиля его верхней границы. При определенной скорости воздуха слой полностью переходит в псевдооживленное состояние, что сопровождается характерным пиком перепада давлений и образованием двух зон кипения: центрального ядра и пристеночной зоны (рис. 5-48, в и г).

Аэродинамической характеристикой псевдооживленного слоя данной геометрической конфигурации является скорость начала полного псевдооживления. Обработка экспериментальных данных показала, что для расчета скорости начала полного псевдооживления не могут быть использованы известные зависимости, предложенные [217, 218] для конически-цилиндрических и конических аппаратов. Эта скорость для слоя в канале, образованном цилиндрическими поверхностями, отнесенная к его нижнему основанию, может быть рассчитана по скорости в аппарате постоянного по высоте сечения из уравнения

$$v_R/v_{no} = (H/H_1)^{0,6}, \quad (5.48)$$

где  $H$  — ширина верхнего уровня слоя;  $H_1$  — ширина нижнего уровня слоя (ширина газораспределительной решетки; применительно к прессованию — ширина слоя в сечении, соответствующем углу уплотнения).

В процессе непрерывного прессования слой порошкообразного материала, как правило, не доводится до состояния полного псевдооживления, так как непрерывность и устойчивость процесса нарушаются уже при появлении признаков сводообразования, т. е. при повышении порозности вблизи зоны деформации. Поэтому описанные результаты могут быть использованы для расчета максимальной скорости прокатки.

Ее следует определять, исходя из скорости фильтрации, соответствующей началу нарушения плотности нижней части слоя, т. е. первой критической скорости фильтрации, по уравнению

$$Re_{кр} = (Ar^{0,58}/600) (H/H_1). \quad (5.49)$$

Количество воздуха, выдавливаемого при непрерывном прессовании (с учетом фильтрации по кромкам плитки), равно

$$Q = (z - 1) B h v_{max}, \quad (5.50)$$

где  $z$  — степень уплотнения материала;  $z = \rho_{пл}/\rho_{нас}$ ;  $B$ ,  $h$  — ширина и толщина плитки после пресса;  $v_{max}$  — максимальная скорость вращения валков (скорость прокатки).

С учетом уравнения (5.50)

$$v_{max} = (Ar^{0,58}/600) (H/H_1) [1/(z - 1)] (v/d_s), \quad (5.51)$$

где  $v$  — кинематическая вязкость газа.

Анализ расчетной зависимости (5.51) показывает, что с изменением одного из параметров процесса прессования (давления, зазора между валками, диаметра частиц уплотняемого слоя и т. п.) изменяется и максимальная скорость прокатки. Для ее увеличения, т. е. для увеличения производительности валкового пресса, целесообразны следующие меры: заполнение межчастичного пространства слоя газом, вязкость которого меньше вязкости воздуха, или вакуумирование слоя; предварительное уплотнение (подпрессовывание) порошкообразного материала в шахте пресса. В этом случае материал будет поступать в зону уплотнения с плотностью, превышающей его насыпную плотность.

По уравнению (5.51) рассчитаны максимальные скорости прокатки для различных материалов, которые ниже сопоставлены с полученными экспериментально:

Материал . . . . .	Хлорид калия	Аммофос	РК-смесь
Скорость прокатки, м/с:			
расчетная . . . . .	0,89	0,75	0,80
экспериментальная . . . . .	0,84	0,80	0,80

### 5.5.3. РЕЖИМЫ ПРЕССОВАНИЯ

Изменение плотности, или относительного объема порошка есть определенная функция напряженного состояния. Поскольку относительное изменение объема  $e_v$  является скалярной величиной, оно может быть функцией только скалярных инвариантов тензора напряжений. Для сжимаемых сред с зернисто-пористой структурой относительное изменение объема определяется изотропной составляющей (средним нормальным напряжением  $\sigma_c$ ), т. е. его линейным инвариантом.

Вид функции  $e_v = f(\sigma_c)$  определяется физико-механическими свойствами порошка, размером и формой исходных частиц, параметрами процесса прессования, но не зависит от условий (простое или сложное напряженное состояние), при которых величина  $\sigma_c$  достигает данного значения [239].

Связь между относительным изменением объема и степенью уплотнения материала  $z$  выражается зависимостью

$$e_v = 1 - 1/z. \quad (5.52)$$

Для плотности плитки получим

$$\rho_p = \rho_{\text{вас}} / [1 - f(\sigma_c)]. \quad (5.53)$$

Функциональная зависимость  $f(\sigma_c)$  от параметров прессования наиболее просто определяется при проведении процесса в глухой матрице. Среднее нормальное напряжение при этом выражается как

$$\sigma_c = [(1 + 2\xi)/3] P_{\text{уд}}, \quad (5.54)$$

где  $\xi$  — коэффициент бокового давления;  $P_{\text{уд}}$  — давление прессования.

Следовательно, определив для каждого значения  $P_{\text{уд}}$  величины  $\xi$  и  $e_v$ , можно по уравнению (5.53) рассчитать  $\rho_p$ .

Кривые прессования  $e_v - P_{\text{уд}}$  и зависимость  $\xi - P_{\text{уд}}$  для ряда порошко-видных удобрений представлены на рис. 5-49 и 5-50. Построение диаграмм прессования и последующая обработка данных показали, что в исследованном диапазоне давлений функция  $f(\sigma_c)$  может быть описана степенным выражением вида

$$f(\sigma_c) = m \sigma_c^n. \quad (5.55)$$

Значения коэффициентов  $m$  и  $n$  для исследованных материалов представлены ниже:

Материал	$m$	$n$	Материал	$m$	$n$
Нитрат аммо- ния	0,286	0,11	Аммофос	0,216	0,15
Карбамид	0,166	0,18	Хлорид ка- лия	0,080	0,26
Карбоаммо- фоска	0,195	0,16	РК-смесь	0,240	0,08

На рис. 5-51 изображены кривые изменения плотности прессованных удобрений в зависимости от средних нормальных напряжений, рассчитанных по уравнению (5.54). Среднестатистическое отклонение экспериментальных данных от расчетных 4%.

На рис. 5-52 представлены кривые изменения прочности прессованных РК-смесей в зависимости от исходной влажности и времени выдержки прессата на воздухе. Наибольшая прочность прессата достигается при влажности 1,7—1,8%, что подтверждает выводы, сделанные в разд. 5.5.1. В этом интервале влажностей коэффициент внутреннего трения принимает минимальное значение, что и способствует увеличению прочностных связей при одном и том же удельном давлении прессования.

Прочность спрессованных образцов возрастает также и с увеличением длительности их выдерживания на воздухе при нормальной температуре. Это объясняется тем, что со временем завершаются кристаллизационные процессы в твердофазной системе, что и приводит к образованию дополнительных межчастичных связей [240].

Для оценки непрерывного процесса гранулирования методом прессования выбраны следующие показатели:

производительность валкового пресса по загрузке  $Q_{\text{п}}$ ;

эффективность прессования  $\eta_{\text{п}}$ , представляющая собой отношение выхода прессованной плитки  $Q_{\text{пл}}$  к общей производительности по загрузке;

производительность установки по товарному продукту  $Q_{\text{тов}}$ ;

плотность спрессованной ленты (прессата)  $\rho_{\text{п}}$ ;

прочность прессата на излом  $\sigma_{\text{из}}$ .

Опытно-промышленные исследования позволили установить взаимосвязь показателей эффективности прессования фосфорно-калийных удобрений и параметров прессуемой шихты: влажности, гранулометрического состава, вида нейтрализующей добавки. На рис. 5-53 представлены зависимости показателей работы грануляционной установки от влажности исходного порошка и содержания в нем частиц размером менее 0,4 мм. Эти зависимости экстремальны, максимум эффективности приходится на влажность шихты 1,8—2,2%.

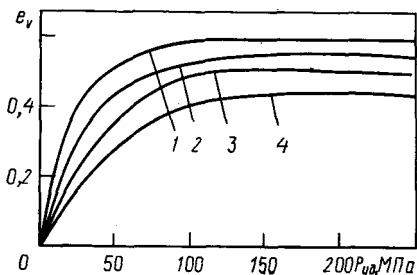


РИС. 5-49. Взаимосвязь относительного изменения объема  $e_v$  и удельного давления прессования  $P_{\text{уд}}$  для различных удобрений:

1 — аммофос; 2 — нитрат аммония;  
3 — карбамид; 4 — хлорид калия

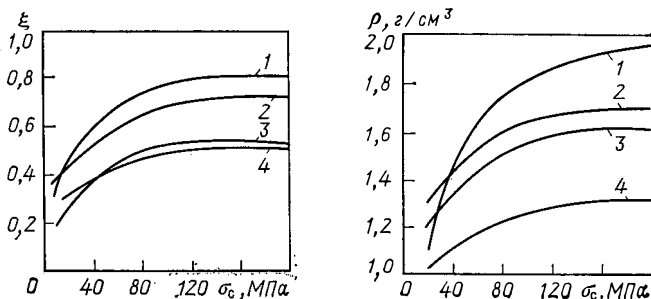


РИС. 5-50. Зависимость между коэффициентом бокового давления  $\xi$  и средним нормальным давлением  $\sigma_c$  для различных удобрений:  
1 — аммофос; 2 — карбоаммофоска; 3 — хлорид калия; 4 — карбамид

РИС. 5-51. Зависимость плотности порошка  $\rho$  от среднего нормального давления  $\sigma_c$  для различных удобрений:  
1 — хлорид калия; 2 — карбоаммофоска; 3 — аммофос; 4 — карбамид

Производительность пресса непрерывно уменьшается при повышении влажности шихты до 2,2%, после чего устанавливается постоянной. Высокая производительность при малой влажности не обеспечивает, однако, хорошего выхода товарной фракции из-за снижения эффективности прессования.

С увеличением содержания пыли в шихте производительность пресса и всей установки снижаются, а кривая изменения эффективности прессования имеет характерный максимум при содержании фракции менее 0,4 мм — 38%. Влияние дисперсности шихты на эффективность прессования обусловлено аэродинамическими особенностями порошкообразной шихты. Основным фактором, определяющим предельно допустимую скорость прессования, является размер частиц, характеризующийся числом Архимеда. С увеличением содержания пыли в шихте увеличивается просып вследствие уменьшения прочности и плотности прессата.

В зависимости от прочности плиток, поступающих на дробление и рассев, изменяется также и выход товарной фракции для установки гранулирования в целом. Влияние качества плитки на процессы дробления и грохочения будут рассмотрены в гл. 6.

Таким образом, режим прессования минеральных удобрений зависит от их физико-механических свойств и включает следующие параметры: давление прессования (200—500 МПа), скорость прокатки (по данным разд. 5.5.1 и 5.5.2), гранулометрический состав и влажность порошка, время выдержки между прессованием и дроблением (подбирается экспериментально).

#### 5.5.4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГРАНУЛИРОВАНИЯ ПРЕССОВАНИЕМ

Для получения гранул методом прессования применяют разнотипное оборудование: прессы, дробилки, грохоты, смесители. Механическое оборудование описано в гл. 6. Что касается прессов,

то для непрерывных процессов используют валковые машины с гладкими или рифлеными валками, гидравлической или механической системой создания давления. При необходимости устанавливают подпрессовыватель и (для удобрений — обязательно) систему аспирации.

Отечественная промышленность вальцовых прессов требуемой производительности не выпускает. Эксплуатируемые в туковой промышленности импортные машины имеют характеристики, приведенные в табл. 5.4. К сведениям о производительности нужно относиться как к ориентировочным, поскольку они даны для различных видов сырья и продукции, отличных по свойствам от минеральных удобрений.

Валки прессов обычно изготавливают из легированного чугуна, содержащего около 3% хрома. Наружную поверхность валков закалывают на глубину 18—25 мм, внутренняя полость валка имеет меньшую твердость (для поглощения ударов и вибраций) [206]. Используют валки специальных конструкций, например с обогревом или состоящие из сегментов, стянутых крепежными кольцами. Сегменты можно вынимать и заменять новыми без демонтажа валков.

Преимуществом валковых прессов является их высокая производительность. К их недостаткам относятся металло- и энергоемкость, сложность обслуживания и ремонтов (в особенности валков), просыпи исходного материала.

Этих недостатков лишены таблетирующие машины, позволяющие в малопроизводительных производствах (например, концентратов микроэлементов) получать строго дозированные порции (таблетки) продукта с заданными физико-механическими свойствами без применения другого оборудования. Таблеточные прессы с механическим приводом делят на ротационные и эксцентриковые, а гидравлические машины — на горизонтальные и вертикальные [206]. Гидравлические прессы обеспечивают значительные усилия прессования и производительность, чем экс-

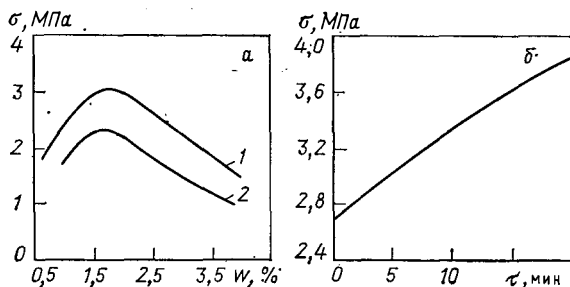


РИС. 5-52. Зависимость прочности прессованных РК-удобрений  $\sigma$  от различных факторов:

а — от исходной влажности шихты  $w$  при  $\sigma_c = 174$  МПа: 1 — суперфосфат + KCl; 2 — двойной суперфосфат + KCl; б — от времени  $\tau$  выдержки смеси суперфосфата + KCl на воздухе после прессования

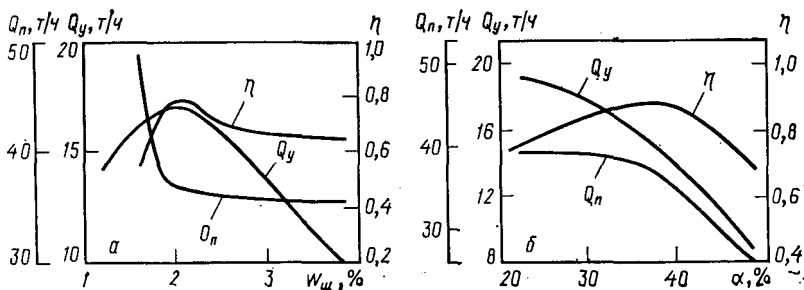


РИС. 5-53. Зависимость эффективности прессования  $\eta$ , производительности пресса  $Q_n$  и установки  $Q_y$  от различных факторов:

а — от влажности шихты  $w_{ш}$  при содержании в ней фракции менее 0,4 мм — 35%;

б — от содержания пыли  $\alpha$  в шихте, поступающей на прессование, при ее влажности 2%

центриковые, и меньшие колебания массы таблеток, чем ротационные.

Специальных таблеточных прессов для удобрений пока не изготавливается, и в туковой промышленности работают в основном механические прессы, предназначенные для таблетирования фармацевтических препаратов. При таблетировании получают главным образом цилиндрические брикеты, но возможно изготовление их овальной, прямоугольной и другой конфигурации, формуемой соответствующими пуансонами в одно- и многогнездовых матрицах. Параметры наиболее широко используемых в туковой промышленности таблетирующих машин приведены в табл. 5,5.

## 5.6. ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ И НАДЕЖНОСТЬ ГРАНУЛЯТОРОВ

Надежность механической части гранулятора тем выше, чем проще его конструкция. В этом смысле наиболее перспективны аппараты с псевдоожиженным слоем и башни. Вращающиеся барабаны и в особенности валковые прессы, таблетирующие машины чаще находятся в текущем ремонте и требуют более квалифицированного обслуживания. Основные поломки, например, в барабанах: обрыв встроенных устройств, разгерметизация, износ бандажей, шестерен, редуктора; в прессах: износ валков, системы гидropоджима, подшипников.

Параметрическая надежность грануляторов определяется специфическими условиями их функционирования как аппаратов, способствующих когезии материала. При этом, естественно, происходит налипание материала на стенки аппарата. Главным образом это и сказывается на параметрической надежности грануляторов. Их чистка занимает в туковой промышленности 0,1—1% времени простоев линии, а в некоторых производствах по схеме с АГ — до 6 и даже до 9%.

Таблица 5.4. Характеристики валковых прессов

Фирма (модель), страна	Валки		Усилие прес- сования, кН	Мощность привода, кВт	Производи- тельность, т/ч
	диаметр, м	частота вращения, с <sup>-1</sup>			
«Allis Chalmers», США	0,50—0,60	До 3,0	640—2000	75—150	5—15
	0,50—0,60				
«Zemag», ГДР	1,00	1,5—2,5	3200	400	14—19
	1,25				
«Humboldt», ФРГ	1,40	0,9—1,1	—	400	10—100
	1,20				
«Huut-Kompaktor», ФРГ	0,52—0,92	—	750—3600	45—500	До 20
	0,23—0,80				
«Кёрперн», ФРГ	0,3—1,4	—	До 10 000	До 800	До 120
	0,2—2,0				

Предотвращение налипания материала на стенки аппарата — основной способ увеличения продолжительности работы («наработки на отказ») грануляторов. Это достигается переносом места контакта материала с влагой внутрь аппарата с удалением влаги до соприкосновения гранул со стенкой. Например, орошение шихты в окаточном барабане или на тарелке производят в верхней

Таблица 5.5. Характеристика таблетирующих машин

Параметр	Тип машины				
	МТ-3А	МТР-6,5А	РТМ-12	РТМ-41	ТП-40М
Максимальное усилие прес- сования, кН	9,0	6,5	8,0	6,0	3,2
Диаметр таблетки, мм	30	20	14	9; 12; 20	14
Глубина заполнения матри- цы, мм	50	20	18	18	15
Число комплектов матриц	15	24	12	41	40
Кратность таблетирования	1	2	1	2	3
Производительность, тыс.шт/ч	6,6—8,7	44,2	23,0	209	100
Мощность двигателя, кВт	7,0	3,3	2,2	4,0	2,8
Габариты машины, мм:					
длина	1880	1055	650	890	1100
ширина	1450	1000	660	890	1200
высота	1810	1780	1520	1600	1470
Масса, кг	3800	1800	800	1600	1300



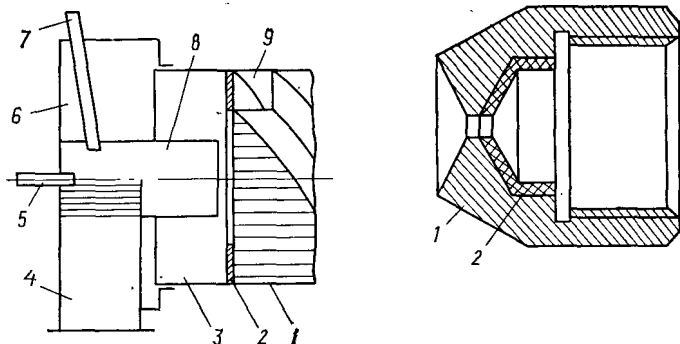


РИС. 5-54. Узел загрузки барабанного гранулятора-сушилки (БГС):

1 — подъемная насадка; 2 — подпорное кольцо; 3 — корпус барабана; 4 — ввод теплоносителя; 5 — форсунка пульпы; 6 — приемная камера; 7 — ввод ретура; 8 — смесительный стакан; 9 — обратный шнек

РИС. 5-55. Сопло форсунки с фторопластовым вкладышем

(1 — металлическое сопло; 2 — фторопластовый вкладыш)

части так, чтобы влажная гранула «обросла» частицами еще в скатывающемся слое. Жидкость во вращающемся барабане распределяют по его длине, исходя из кинетики ее удаления поглощением внутренними слоями гранул, испарением, охлаждением и т. п. Тому же способствует интенсивное перемешивание реагентов и теплоносителя. Пример смещения топочных газов, ретура и пульпы в головной части БГС показан на рис. 5-54. Конструкция аппарата обеспечивает равномерное смачивание ретура, интенсифицирует тепломассообмен, понижая одновременно температуру топочных газов, что предотвращает плавление, налипание, а иногда и разложение материала, т. е. увеличивает надежность работы аппарата.

Особое значение имеет равномерность распределения жидкости по поверхности гранул, т. е. предотвращение локальных переувлажнений. Достигается это совершенствованием работы диспергаторов, конструкции которых выбирают в зависимости от типа гранулятора. Надежность работы форсунки определяется временем ее стабильной работы, возможностью регулирования режима распыливания, а также чистки форсунки без остановки системы.

Отказы в работе механических форсунок вызваны главным образом забиванием сопла механическими примесями или кристаллизацией в нем диспергируемого вещества. С ростом производительности механической форсунки, вызванным увеличением давления жидкости и диаметра сопла, надежность ее работы возрастает. Нарушение работы пневматических форсунок происходит вследствие забивания кристаллами жидкости канала, подводящего распыливающий агент. Вблизи устья форсунки обра-

зуется зона разрежения, в которую подсасываются мелкие частицы, оседающие на горячей поверхности сопла, что приводит к изменению режима распыливания. Подобное явление наблюдается и при обдуве механических форсунок теплоносителем.

Чтобы устранить зарастание форсунок, последние экранируют от воздействия горячего газа, поддувая в него холодный распыливающий агент (см. рис. 5-37). Однако это увеличивает вероятность кристаллизации жидкости в канале форсунки. Другой путь устранения зарастания — изготовление сопел форсунок из материала, не адгезионного по отношению к гранулируемому материалу [241]. Конструкция такого сопла для механической форсунки с обдувом приведена на рис. 5-55.

Общепринято экранирование поверхности аппаратов слоем готового продукта, что, естественно, приводит к увеличению ретурности процесса. Наиболее эффективна внутренняя циркуляция материала, которая, например, в БГС обеспечивается обратным шнеком, создающим подпор и обмен слоя в аппарате. Увеличение заполнения БГС до 13—15% в сочетании с оптимальным режимом сушки позволяет устранить кольцообразное зарастание барабана в хвостовой зоне жидкостного факела, куда сдуваются недосушенные гранулы. Чистка таких аппаратов между ремонтами практически полностью исключается.

Решающее влияние на надежность гранулятора оказывает степень соответствия его типа осуществляемому процессу с учетом особенностей исходного сырья. Так, для гранулирования сухих порошков оптимальным является прессование, для влажных — окатывание. Окатывание совместно с химической реакцией ведут в барабане, для вязких материалов более подходят лопастные аппараты. Гранулирование из растворов и пульп сопровождается сушкой в аппаратах БГС и с псевдоожиженным слоем. Плавы гранулируют методом разбрызгивания в аппараты с инертной средой.

Выбор конструкции аппарата внутри группы, обеспечивающей одинаковый механизм гранулообразования, зависит от физико-механических и химических свойств сырья и продукта. Так, из очень влажных пульп успешно получают гранулы в аппарате с псевдоожиженным слоем и верхней подачей пульпы и теплоносителя. При средней влажности (25—35%) применим БГС, при влажности менее 25% хорошо зарекомендовал себя аппарат с псевдоожиженным слоем и боковой подачей пульпы. Основой для выбора конструкции гранулятора являются технико-экономические показатели, рассчитанные применительно к конкретным условиям.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В технологии минеральных удобрений механические процессы проводят как на завершающих, так и на промежуточных этапах получения продукта. К ним относятся прежде всего транспортирование, классификация по размерам и дробление, а также бункерование и питание (загрузка, дозирование). Последнее, применительно к промышленности минеральных удобрений, достаточно подробно изложено в работе [242] и в той или иной мере затронуто в этой книге при рассмотрении эксплуатации аппаратов. Особенности транспортирования определяются физическими свойствами материалов, которые следует учитывать при расчете механизмов (см., например, [243]). Специфика пневмотранспорта освещена в работе [244]. В этой главе представлены данные по дроблению и классификации по размерам.

Получение удобрений, как видно из рассмотрения процессов гранулирования, приводит к образованию продукта полидисперсного фракционного состава. В то же время требования потребителя к этому показателю весьма жестки. Так, стандарты на минеральные удобрения предусматривают содержание фракций 1—4 мм не менее 85—90%, а фракций менее 1 мм — не более 3—5%. Применяемые методы гранулирования не гарантируют получения продукта со столь узким диапазоном размеров частиц, в связи с чем любая технологическая линия должна быть снабжена узлом, ограничивающим размер гранул путем их классификации и дробления.

## 6.1. ГРОХОЧЕНИЕ

Для разделения по размерам применяют сухую классификацию на грохотах или в пневматических аппаратах. Наибольшее распространение получило механическое разделение, сущность которого заключается в пропускании материала через разделительную перегородку с отверстиями. Неподвижная перегородка малоэффективна, и такую конструкцию применяют в основном для отделения крупных включений от сыпучего сырья при загрузке бункеров. Движение просеивающей поверхности может быть вращательным, колебательным как вдоль, так и поперек полотна или более сложным. Вращающиеся грохоты устанавливают обычно после барабанных сушилок и используют для отделения крупных кусков. Вследствие малой эффективности грохочения и удельных нагрузок для других целей их не используют.

Для рассева гранул применяют гирационные и подвесные грохоты, привод которых осуществляют от коленчатого вала, и элект-

ромагнитные с нормальной траекторией движения сита. Последние, обладая большей пропускной способностью, менее надежны в работе из-за поломок сеток и электромагнитов.

Чаще всего в промышленности минеральных удобрений используют инерционные грохоты. Они различаются числом сит, способами их натяжки, крепления, очистки, герметизации, конструкцией устройства для распределения материала по ширине сита. Для натяжки сит используют рамы, плоский или выгнутый подситник, болты с пружинами. Для непрерывной очистки сеток применяют резиновые шары, щетки, пневмоустройства, устанавливаемые снизу. В последнем случае особо важно герметичное исполнение грохота. Значительное улучшение работы грохота достигается при использовании виброраспределителей материала. Для этих целей служат также многожелобчатые лотки и подпорные пороги типа «пила». Наиболее благоприятна для отсева высота слоя на сите, соответствующая двум-трем границам разделения.

Грохоты инерционного типа обычно совершают круговые или эллиптические колебания, амплитуда которых изменяется от 1 до 4 мм и регулируется положением эксцентриков на валу привода. Частота колебаний наклонного грохота [206]:

$$f = 44 \sqrt{l/a} \quad (6.1)$$

(где  $l$  — размер отверстия;  $a$  — амплитуда колебаний). Экспериментально установлено, что самоочищение от «трудных» зерен происходит при высоте подбрасывания материала  $h > 0,4l$  [245].

Производительность вибрационных грохотов точному расчету не поддается и является величиной опытной. Однако известно, что она пропорциональна ширине сита, высоте слоя материала и скорости его движения. Последняя зависит от угла наклона, частоты и амплитуды вибрации сита. Ориентировочно ее определяют по известной методике [246].

Находящаяся на наклонном сите частица в результате его вибрации подбрасывается на высоту, равную амплитуде вибрации, а затем под действием силы тяжести падает вертикально, смещаясь вдоль сита на расстояние  $S = a \lg \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона сита. При  $n$  колебаний сита в минуту скорость движения частицы (в м/с)

$$v = (a \lg \alpha) n / 60. \quad (6.2)$$

При длине сита  $L$  (в м) время пребывания на нем (в с)  $\tau = L/v$ . Задаваясь временем отсева, можно определить длину сита при данной производительности грохота (в кг/с):

$$Q = Bhv\rho_n \quad (6.3)$$

(где  $B$  — ширина сита, м;  $h$  — высота слоя материала, м;  $\rho_n$  — насыпная плотность материала, кг/м<sup>3</sup>).

Как видно из формулы, производительность не связана с качеством отсева, а основной показатель для расчета размеров сита — время отсева — может быть определен только из эксперимента.

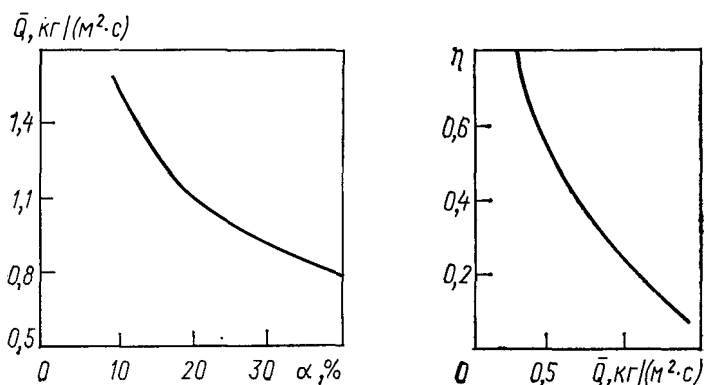


РИС. 6-1. Зависимость удельной нагрузки на грохот  $\bar{Q}$  с размером ячейки сита  $1,8 \times 1,8$  мм от содержания фракции менее 1 мм в исходном продукте  $\alpha$

РИС. 6-2. Зависимость эффективности грохочения  $\eta$  от удельной нагрузки на сито  $\bar{Q}$

В других известных из литературы [246—248] методах расчета грохотов также используются полученные экспериментально константы, анализ которых показывает, что при постоянных параметрах работы грохота они определяются свойствами продукта и могут быть заменены комплексным показателем — удельной нагрузкой, рассчитываемой как отношение расхода материала, поступающего на сито, к его площади. Тогда размер просеивающей поверхности можно определить по заданной производительности, а соотношение ее ширины и длины — из условия равномерного распределения продукта по ситу.

Приводимые в работах [246, 249] данные по удельным нагрузкам не всегда охватывают интересующий нас диапазон размеров 1—4 мм, иногда противоречат друг другу и относятся к продуктам с различными свойствами.

С целью разработки методики расчета грохотов для минеральных удобрений на инерционных грохотах с ситами площадью от 1 до 9 м<sup>2</sup> проведено исследование влияния различных параметров на допустимую удельную нагрузку и эффективность разделения [250, 251]. Наибольшее внимание уделено разделению по границе 1 мм, поскольку она является нижним пределом крупности товарной продукции и лимитирует производительность при расसेве.

Экспериментально установлено, что допустимая для получения удобрений требуемого гранулометрического состава удельная нагрузка зависит от содержания мелкой фракции в исходном продукте. Так, по промышленным данным, для суперфосфата эта зависимость приведена на рис. 6-1.

Удельная нагрузка зависит также и от требуемой эффективности разделения. В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0^{1-\eta}, \quad (6.4)$$

где  $\bar{Q}_0$  — нагрузка, при которой эффективность равна нулю, зависящая от конструкции, режима работы грохота и крупности рассеиваемого материала;  $n$  — эмпирический коэффициент, зависящий от сыпучести и адгезионных свойств продукта;  $\eta$  — общая эффективность грохочения, т. е. эффективность с учетом засорения подситового продукта крупной фракцией:

$$\eta = (\beta - \alpha)(\alpha - \theta) / [\alpha(1 - \alpha)(\beta - \theta)], \quad (6.5)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  — содержание какой-либо фракции соответственно в исходном, подситовом и надситовом продуктах.

Для практического использования формулы (6.4) необходимо для данного типа грохота и рассеиваемого материала экспериментально определить значения  $\bar{Q}_0$  и  $n$ .

Задавшись эффективностью, легко найти допустимую удельную нагрузку. Так, опытным путем установлено, что при разделении по границе 1 мм на электромагнитном грохоте с сеткой, имеющей ячейки  $2 \times 2$  мм, для двойного суперфосфата со свободной кислотностью менее 7%, влажностью менее 6% и температурой менее 70 °C  $\bar{Q}_0 = 1,94$  кг/(м<sup>2</sup>·с);  $n = 1,4$ . Сопоставление данных по рассеву такого продукта показывает удовлетворительную сходимость эксперимента и расчета (рис. 6-2). Следует заметить, что суперфосфат имеет наибольшую из удобрений адгезию к рассеивающей поверхности, поэтому расчет по формуле (6.4) для других удобрений дает некоторый запас.

Выбор грохота проводят в основном по требуемой пропускной способности с учетом эксплуатационных характеристик. Важно для грохота данного типа в зависимости от особенностей продукта и технологической схемы подобрать определенные вид сита и размер его ячеек. Используют плетеные и штампованные металлические и резиновые сита. Необходимость применения в технологии удобрений нержавеющей сталей снижает надежность работы штампованных сит. Такие сита со шпальтовыми отверстиями устанавливают в многоретурных схемах для увеличения производительности грохота (при неизбежном снижении эффективности процесса).

Имеется опыт эксплуатации резиновых штампованных или литых решеток, а также сеток из резинового шнура (струнные сита). Они менее шумны, имеют большие эффективность, износостойкость, способны к самоочистке, что особенно важно при обработке адгезионных удобрений.

Рекомендуемое расстояние между струнами 1,2—1,6 от границы разделения, натяжка струн — поперек грохота. Под ситом устанавливают подситник, на входе — резиновый лист для смягчения удара. Прокатные резиновые сита имеют расширяющиеся книзу отверстия, что предотвращает их засорение. Недостатки резиновых сит — сложность крепежа и малое живое сечение, что снижает их производительность.

От границы разделения, т. е. от размера ячеек сита, зависит удельная нагрузка на него. Оценка работы грохота при удельных нагрузках до 8,5 кг/(м<sup>2</sup>·с) показала, что с увеличением размера ячеек сита, наклоненного под углом 13—15°, от 1×1 до 2×2 мм эффективность отделения зерен раз-

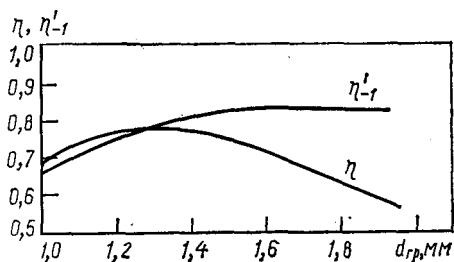


РИС. 6-3. Зависимость полной  $\eta$  и частичной  $\eta'_{-1}$  эффективности грохочения от размера ячеек сита  $d_{гр}$

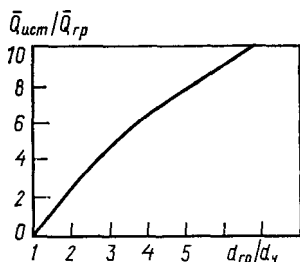


РИС. 6-4. Зависимость относительной удельной нагрузки  $\bar{Q}_{ист}/\bar{Q}_{гр}$  от отношения фактической границы разделения к размеру отделяемых частиц  $d_{гр}/d_{ч}$

мером 1 мм ( $\eta'$ ) непрерывно растет. С использованием приведенных выше обозначений ее рассчитывают по формуле

$$\eta' = (\alpha - \theta) / [\alpha(1 - \theta)]. \quad (6.6)$$

Общая эффективность грохота ( $\eta$ ) проходит через максимум, причем он приходится на размер ячеек  $1,4 \times 1,4$  мм (рис. 6-3). Такие сетки целесообразно использовать в производствах, где технологически необходимое количество ретура невелико (кратность 0,3—0,7) и не наблюдается налипания на сетку.

Для продуктов, склонных к адгезии, рекомендуется увеличение размеров ячеек сит до 1,8—2,2 мм. Оно целесообразно также в многоретурных схемах, где часть товарной фракции возвращают в процесс (кратность 3—8). При одинаковом качестве отделения мелкой фракции от товарной с увеличением соотношения между истинной границей разделения и размером отсеиваемых частиц производительность грохота возрастает в несколько раз (рис. 6-4). Поэтому выведение в ретур части товарной фракции за счет увеличения границы разделения в 1,5—2 раза позволяет поднять производительность грохота без ухудшения качества продукции. Этот прием хотя и уменьшает эффективность процесса классификации, но значительно повышает эффективность технологической линии в целом благодаря увеличению надежности ее работы (см. гл. 1 и 9).

Таким образом, выбор размеров ячеек сетки грохота диктуется как свойствами продукта, так и схемой его получения. Зная размер ячеек, по соответствующей ему нагрузке  $\bar{Q}_0$  и заданной (по гранулометрическому составам продукта на входе и выходе грохота) эффективности по формуле (6.4) определяют допустимую удельную нагрузку. Чем ниже ретурность и требования к составу товарной фракции, тем выше эффективность грохота.

## 6.2. ПНЕВМОКЛАССИФИКАЦИЯ ПО РАЗМЕРАМ

Разделение на грохотах эффективно до определенной границы, зависящей от свойств продукта. Для горячих минеральных удобрений из-за забивания сеток эта граница лежит в пределах



0,5—1 мм и разделение более тонких фракций (например, в производстве преципитата) возможно только в воздушных сепараторах. В воздушно-проходных сепараторах разделение происходит в разреженном потоке. В сепараторах с псевдооживленным слоем предварительная сегрегация идет в слое, что увеличивает время пребывания и обеспечивает повышение чистоты разделения. К недостаткам таких сепараторов относятся высокие энергозатраты и необходимость очистки от пыли отработанного газа.

Воздушно-проходные сепараторы [252—254] применяют в производстве порошковидных продуктов или при очистке газовых выбросов. Их особенности рассмотрены в работе [255]. Аппараты с псевдооживленным слоем наиболее пригодны для классификации при одновременном проведении в них каких-либо других процессов (сушка, охлаждение, гранулирование).

В псевдооживленном слое разделение по размерам происходит за счет уноса части гранул, имеющих скорость витания, меньшую, чем рабочая скорость оживающего агента. В идеальном случае считается, что скорость во всех точках по сечению аппарата постоянна, а в унос попадают только мелкие частицы. Скорость уноса последних принимается пропорциональной их концентрации в слое [256]. Тогда

$$C = C_0 \exp(-k\tau), \quad (6.7)$$

где  $C$ ,  $C_0$  — текущая и начальная концентрации мелкой фракции;  $k$  — константа скорости сепарации, определяемая экспериментально;  $\tau$  — время.

В работах [257—262] развивается принципиально иная — динамическая модель уноса и предполагается, что из псевдооживленного слоя в разбавленную фазу могут выбрасываться частицы любого размера, а также учтена реальная структура развитого неоднородного псевдооживленного слоя. Авторы считают, что преобладающее влияние на унос оказывают структура разбавленной фазы и высота надслоевого пространства.

Наиболее часто используемое эмпирическое уравнение, предложено [260] для расчета количества уноса:

$$\frac{G_y}{G_r} = A \frac{v^4 C^{0,5} H_{\text{сл}}^k m_v^4}{d_m^{3,53} H_{\text{сеп}}^n \varphi}. \quad (6.8)$$

где  $G_y$ ,  $G_r$  — массовые удельные расходы уноса и газа;  $A$ ,  $k$ ,  $n$  — константы, зависящие от высоты надслоевого пространства;  $v$  — скорость газа;  $d_m$ ,  $C$  — размер и концентрация мелких частиц в слое;  $H_{\text{сл}}$ ,  $H_{\text{сеп}}$  — высота слоя и сепарационного пространства;  $\varphi$  — живое сечение газораспределительной решетки;  $m_v$  — поправочный коэффициент, учитывающий свойства системы газ — твердые частицы.

Анализ этого уравнения и сопоставление расчетов по нему приведены в работе [261].

Получены [257, 258] простые эмпирические корреляции, связывающие переменные псевдооживленного слоя с распределением запыленности газового потока по высоте надслоевого пространства. Наиболее сильно влияющими на процесс переменными являются скорости газового потока, витания отдельных монофракций, диаметр и высота аппарата. Получены также уравнения для определения количества и фракционного состава уноса в зависимости от состава слоя. Автором отмечено существование максимума концентрации крупных частиц в надслоевом пространстве  $Y_i$  и соответствующей ей концентрации в слое  $C_i$ . Дальнейшее увеличение  $C_i$  не приводит к увеличению  $Y_i$ , что, по мнению автора, свидетельствует о насыщении потока крупными частицами. Инте-

ресные результаты получены, правда, в узкой области и, к сожалению, не могут иметь широкого распространения.

Наиболее полное математическое описание уноса впервые приведено в работе [259]. Математическая модель уноса представляет собой динамический материальный баланс твердой фазы, полученный авторами при рассмотрении как общей структуры самого псевдооживленного слоя, так и надслоевого пространства.

В аппарате непрерывного действия устанавливается определенный баланс твердой фазы между подачей, выходом нижнего и уносом (верхнего) продукта как по общей массе, так и по отдельным фракциям. В этом случае скорость уноса постоянна, и авторы предлагают следующие дифференциальные уравнения баланса мелких частиц по зонам:

$$\left. \begin{aligned} dN_1/d\tau &= \lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2 + q - \lambda_0 N_1; \\ dN_2/d\tau &= \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_2; \\ dN_3/d\tau &= \lambda_3 N_2; \quad dN_4/d\tau = \lambda_0 N_1, \end{aligned} \right\} \quad (6.9)$$

где  $N_1, N_2, N_3$  — общее число зерен мелочи в основном (плотной фазе) псевдооживленном слое (I зона), зоне выбросов (II) и уноса (III) в данный момент времени  $\tau$ ;  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  — кинетические константы уноса в I, II и III зонах;  $q = \text{const}$  — количество зерен мелочи, подаваемых в единицу времени в аппарат;  $\lambda_0 N_1$  — скорость выгрузки;  $N_4$  — количество зерен мелочи, выгруженное из аппарата за время  $\tau$ .

Для периодического процесса  $\lambda_0 = 0$  и  $q = 0$ .

Теоретический анализ механизма выбросов позволил сделать вывод о наличии в надслоевом пространстве трех взаимосвязанных структур: 1) движение групп частиц по законам внешней баллистики непосредственно над поверхностью слоя; 2) движение отдельных частиц по законам внешней баллистики; 3) движение отдельных мелких частиц по законам газового потока.

Для расчета концентрации частиц на любой высоте надслоевого пространства  $n_2$  предложено полуэмпирическое уравнение

$$n_2 = n_{0_1} \exp(-60z/\sqrt{v/v_{\min}} - 1) + n_{0_2} \exp(-3z/\sqrt{v/v_{\min}} - 1), \quad (6.10)$$

где  $n_{0_1}, n_{0_2}$  — концентрация частиц соответственно на границе слой — область пакетов и область пакетов — инерционная область;  $z$  — высота от поверхности слоя;  $v, v_{\min}$  — скорость оживающего агента рабочая, начала псевдооживления.

Дальнейшее развитие модель уноса получила в работе [263], где показано, что относительная частота выброса частиц в надслоевое пространство описывается распределением модуля скорости, аналогичным максвелловскому распределению по скоростям движения молекул идеального газа:

$$f(v_c) = [m_c/(2\pi n v)]^{3/2} \exp[-m_c v_c^2/(2\pi v)] 4\pi v_c^2, \quad (6.11)$$

где  $n = 3,16 \cdot 10^{-8} v^4$  в широком диапазоне изменения скорости оживающего агента.

Математическое описание процесса разделения частиц по размерам сводится к совместному рассмотрению распределения частиц по начальным скоростям их выброса в разреженную зону и закономерностей движения частиц в этой зоне. Схема расчета видна на рис. 6-5.

Анализ приведенных расчетных зависимостей показывает, что они не могут претендовать на широкое применение из-за ряда допущений, т. е. носят частный характер. Практическое их применение, как правило, связано с экспериментальным определением ряда констант. В то же время из известных моделей уноса видно, что решающей в формировании его гранулометрического состава оказывается структура разбавленной фазы псевдоожив-

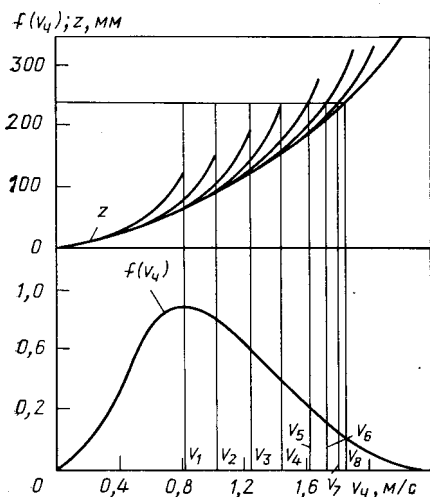


РИС. 6-5. Схема расчета разделения полидисперсной смеси

женного слоя, определяемая в конечном итоге распределением локальных скоростей газа как по сечению, так и по высоте надслоевого пространства.

На формирование поля скоростей существенное влияние оказывает конструкция аппарата, поэтому исследование уноса и разделения по размерам частиц в конкретных видах сепараторов представляет практический интерес. В промышленных и опытно-заводских условиях исследовано несколько конструкций, причем особое внимание уделено надежности работы с материалами, склонными к адгезии.

Классификатор с конфузормым корпусом [264], схема которого представлена на рис. 6-6, а, работает следующим образом. Воздух от вентилятора высокого давления через ресивер подают отдельно в каждую зону (I—III) аппарата. Исходная смесь из бункера через питатель поступает в зону I, где обеспечивается разделение смеси по границам 1,25—1,40 мм. Продукт с менее крупными частицами выносятся из зоны I, а с более крупными выводится через выгрузчик в дробилку. Разделение частиц по размерам в I зоне идет благодаря увеличивающейся по высоте кольцевого сечения скорости ожижающего агента. В зону II поступают в основном частицы размером 0,7—1,25 мм, а частицы размером менее 0,7 мм выдуваются в III зону. Выгрузка готового продукта двух монофракций идет через патрубки из соответствующих зон аппарата. Отработанный воздух подают в циклон и после очистки выбрасывают в атмосферу.

Испытание такого сепаратора диаметром 0,8 м и высотой 2,5 м проведено на сульфогугле при разделении по границам 1,25 и 0,7 мм. Основными параметрами, определяющими качество разделения продукта на четыре фракции, являются производительность и рабочая скорость ожижающего агента в I и III зонах аппарата. Скорость в III зоне не изменялась, так как она определялась допустимым уносом пыли (частицы менее 0,25 мм).

Многофракционная пневмокласификация возможна, но достаточно сложна из-за необходимости тонкого регулирования нескольких потоков воздуха и выгрузки по крайней мере двух продуктов. Отсюда невысокие удельная производительность [1,3 кг/(м<sup>2</sup>·с)] и эффективность разделения (0,4—0,6). Эти показатели можно увеличить при разделении на две фракции, одна из которых — товарная, используя аналогичный принцип увеличения скорости газа по высоте аппарата.

Аппарат (рис. 6-6, б) состоит из корпуса прямоугольного сечения с сужающимся кверху сепарационным пространством. Имеются две газораспределительные решетки провального типа: верхняя — с живым сечением 5% и диа-

метром отверстий 2,5 мм и нижняя — с живым сечением 30%. Внутри корпуса установлены подвижные вытеснители ромбического сечения для изменения скорости воздушного потока, положение которых относительно решетки в вертикальном направлении регулируется тягами. Загрузку и выгрузку сыпучего материала производят с противоположных сторон аппарата. Высоту слоя регулируют подвижным порогом. Площадь живого сечения между элементами насадок составляет 20% от площади газораспределительной решетки.

На опытной заводской установке, включающей сепаратор описанной конструкции, с газораспределительной решеткой размером  $1,2 \times 0,15$  м проведено исследование влияния технологических и конструктивных параметров работы на качество разделения смеси по границе 1 мм [265]. Классификации подвергался продукт с содержанием фракции менее 1 мм от 15 до 60%, 1—2 мм — 30—70%, 2—3 мм — 5—25%, причем распределение по размерам внутри узких фракций практически равномерное. Производительность по исходной смеси варьировали от 0,03 до 0,3 кг/с.

В результате обработки экспериментальных данных установлено, что изменение положения вытеснителей влияет на качество разделения в зависимости от высоты слоя. Для слоя высотой 0,15 м эффективность разделения возрастает только при увеличении высоты вытеснителей над слоем до 0,07 м. Дальнейшее изменение положения вытеснителей практически не влияет на качество разделения. Для высоты слоя 0,25 м эффективность монотонно падает с увеличением расстояния вытеснителей от слоя, т. е. их влияние сказывается только на определенной высоте от газораспределительной решетки.

Снижение эффективности обусловлено возрастанием выноса крупной фракции. С большим вылетом крупной фракции в циклон связано также уменьшение эффективности разделения с увеличением высоты слоя. Качество разделения зависит и от скорости оживающего агента. Эффективность отделения мелкой фракции с увеличением скорости возрастает, а полная эффективность проходит через максимум.

Считая оптимальными для данной конструкции сепаратора высоту псевдоожиженного слоя 0,15 м и расстояние между вытеснителями и им 0,07 м, дальнейшие исследования проводили при неизменной величине этих параметров. Установлено, что эффективность разделения экстремально зависит от содержа-

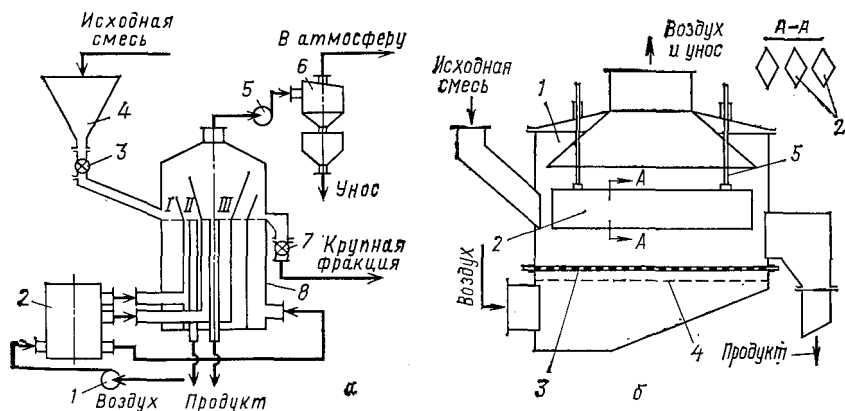


РИС. 6-6. Классификаторы с псевдоожиженным слоем:

а — многокамерный конфузорный: 1 — воздуходувка; 2 — ресивер; 3 — питатель; 4 — бункер; 5 — хвостовой вентилятор; 6 — циклон; 7 — выгрузчик; I—III — зоны классификации; б — прямоугольный с ромбическими вытеснителями: 1 — корпус; 2 — вытеснители; 3 — газораспределительная решетка; 4 — подпорная решетка; 5 — тяги для регулирования положения вытеснителей

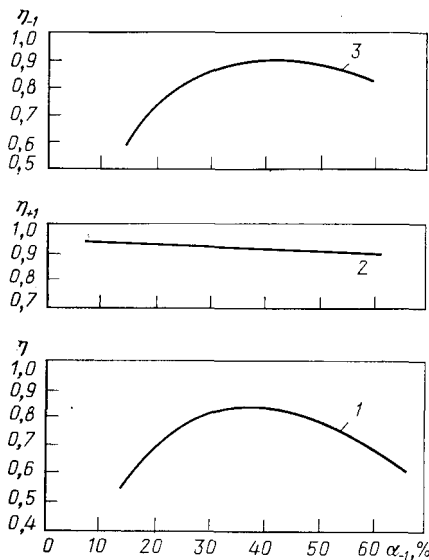


РИС. 6-7. Зависимость эффективности разделения смеси  $\eta$  от содержания фракций менее 1 мм  $\alpha_{-1}$  в исходном материале при удельных нагрузках 0,17—1,22 кг/(м<sup>2</sup>·с) в аппарате с ромбическими вытеснителями: 1 — полная эффективность разделения; 2 — эффективность отделения фракций более 1 мм; 3 — эффективность отделения фракций менее 1 мм

ния мелкой фракции в исходной смеси, причем максимум приходится на содержание фракций менее 1 мм — 35%. Из рис. 6-7 видно, что, например, при скорости 1,2 м/с эффективность отделения фракций более 1 мм ( $\eta_{+1}$ ) практически постоянна, тогда как эффективность отделения мелкой фракции ( $\eta_{-1}$ ), так же как и полная ( $\eta$ ), зависит от содержания мелочи в исходном материале ( $\alpha_{-1}$ ).

Наиболее важным показателем работы сепаратора является его удельная производительность  $\bar{Q}$ , рассчитанная как расход исходной смеси на единицу площади решетки сепаратора. Как видно из рис. 6-8, с увеличением удельной производительности эффективность разделения падает, причем особенно резко в пределах изменения  $\bar{Q}$  от 0 до 1,4 кг/(м<sup>2</sup>·с). Минеральные удобрения, соответствующие по содержанию мелкой фракции стандартам, получают при скорости 1,2 м/с и нагрузках 0,14—0,28 кг/(м<sup>2</sup>·с). Однако даже незначительное увеличение содержания мелочи в готовом продукте (до 6—7%) позволяет увеличить нагрузку в 1,5—2 раза (рис. 6-9).

В связи с этим рекомендуется сепаратор использовать в комплексе с грохотом. В случае применения такой схемы увеличиваются нагрузки как на грохот, так и на сепаратор. Сита должны пропускать до 40—60% товарной фракции в подситовый продукт с последующей сепарацией его в пневмокласификаторе при высоких нагрузках до содержания мелкой фракции 10—15%. Дальнейшее смешение надситового продукта с продуктом после сепаратора позволяет получить товарный продукт при увеличении производительности на 10—15%. Повышение энергозатрат на пневмосепарацию компенсируется одновременным охлаждением гранул.

Разработан также сепаратор с псевдооживленным слоем комбинированного типа, отличающийся переменным по высоте аппарата сечением и подвижными инерционными осадителями.

Аппарат (рис. 6-10) состоит из трех зон: предварительного разделения, уноса и возврата крупной фракции, очистки готового продукта. Зоны образу-

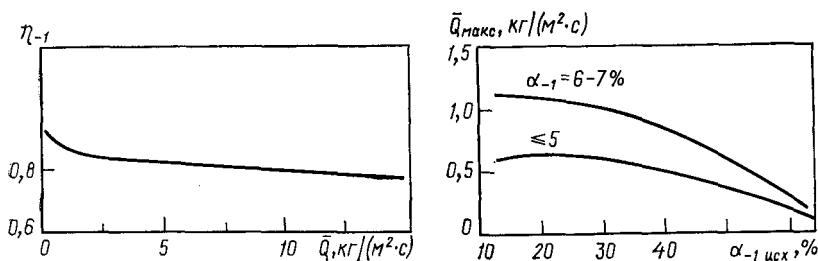


РИС. 6-8. Зависимость эффективности отделения фракций менее 1 мм  $\eta_{-1}$  от удельной нагрузки сепаратора с ромбическими вытеснителями  $\bar{Q}$  при содержании фракций менее 1 мм в исходном материале 40—60%

РИС. 6-9. Зависимость допустимой удельной нагрузки на пневмосепаратор  $\bar{Q}_{\text{макс}}$  от содержания отделяемой фракции в исходной смеси  $\alpha_{-1 \text{ и с х}}$  для получения продукта с различным содержанием отделяемой фракции  $\alpha_{-1}$

ются за счет установки в надслоевом пространстве наклонных или вертикальных перегородок, снабженных внизу подвижными отбойными элементами, периодическое или непрерывное встряхивание которых предотвращает налипание материала.

Исследования проводили на опытном заводском аппарате с площадью газораспределительной решетки 0,18 м<sup>2</sup> и вдвое меньшим свободным сечением зоны уноса и возврата. Экспериментально установлено, что наиболее благоприятная для разделения высота слоя соизмерима с шириной аппарата, а расстояние сепарирующих элементов от слоя составляет половину его высоты.

В этой конструкции определялось качество разделения по длине аппарата. Основной выход мелкой фракции из слоя происходит в первой зоне (эффективность очистки 75—85%). У инерционных осадителей происходит возврат части унесенного продукта в слой, а затем доочистка последнего.

С ростом скорости мелкая фракция все больше засоряется крупной, а слой становится чище. Общая эффективность в проверенном диапазоне скоростей 1,5—2,5 м/с возрастает. Увеличение производительности понижает эффективность разделения, что наиболее отчетливо видно при малых скоростях воздуха.

Полученные данные согласуются с режимом работы сепаратора с ромбическими вытеснителями. Правда, трехзонный аппарат более эффективен при очень высоких [в свыше 5,6 кг/(м<sup>2</sup>·с)] нагрузках. При наличии ромбических вытеснителей каналы для прохода запыленного воздуха расположены вертикально, поэтому при массовом выносе возможен захват крупных фракций, что и ухудшает качество разделения. В трехзонном аппарате с зигзагообразными жалюзи захваченные крупные частицы возвращаются в слой и больше не попадают в зону повышенных скоростей, что положительно сказывается на эффективности разделения при увеличении скорости перемещения материала вдоль аппарата.

### 6.3. ДРОБЛЕНИЕ В УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНЫХ МАШИНАХ

Для дробления твердых веществ на стадии подготовки сырья используют шнековые и ножевые дробилки, а на стадии размола сухих гранул — валковые и молотковые. Ниже рассмотрены специфические условия выбора и эксплуатации основного дробильного оборудования.

Валковые дробилки измельчают раздавливанием. Они состоят из двух или трех вращающихся гладких или рифленых



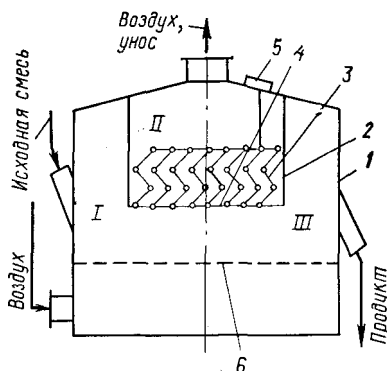


РИС. 6-10. Трехзонный пневмокласификатор с жалюзийными вставками:

1 — корпус; 2 — вертикальные перегородки; 3 — зигзагообразные перегородки; 4 — штанг; 5 — вибратор; 6 — газораспределительная решетка; I—III — зоны классификации

валков с регулируемым зазором между ними. Очистка валков производится либо непрерывно ножами, либо периодически изменением зазора. Преимуществом такого типа дробилок является надежность работы, воз-

можность получения продукта с малым выходом переизмельченной фракции. Их применяют в многоретурных схемах получения малоадгезионных продуктов (аммофоса, нитроаммофоски). К их недостаткам следует отнести металлоемкость, низкую удельную производительность, невысокую степень измельчения, образование плоских зерен. Принимая также во внимание, что техническая эффективность валковых дробилок в 1,5—2 раза меньше, чем у дробилок ударного действия, в производстве минеральных удобрений предпочтение следует отдать последним.

Их конструкции представляют собой вращающийся вал с подвижными (молотковые) или неподвижными (роторные) билами, размещенный в корпусе вместе с отбойными плитами или колосниковой решеткой. Дробилки различают по конфигурации лопастей ротора, расположению и способу очистки отбойной поверхности.

От формы лопаток зависит их износ, эффект измельчения материала и пробег между чистками. Для получения преимущественно фракций менее 1 мм рекомендуют применять загнутые вперед лопатки, а для максимального выхода фракций 1—4 мм — загнутые назад. При дроблении липнувших материалов лопатка должна быть радиальной для лучшей самоочистки. Для неадгезионных материалов с целью уменьшения износа применяют самофутерующиеся лопатки, на которые налипают слой материала, предохраняющий лопатку от истирания. Уменьшение числа бил в определенных пределах не влияет на степень дробления, но значительно понижает расход энергии [266].

Более подробно конструкции дробилок для традиционных материалов строительной, топливной, химической промышленности описаны в ряде работ [245, 267—270]. Специфика минеральных удобрений заключается в химической агрессивности, склонности к налипаю, узком диапазоне товарных фракций. Дробилки для них обычно не имеют колосниковой решетки, но снабжены отбойными плитами, на которые налипают материал, что приводит к смягчению



удара, понижению эффективности дробления и, в конечном итоге, к зарастанию размольной камеры.

Для устранения этого явления в качестве отбойной поверхности используют вращающийся барабан с очистным ножом. Однако измельчение частиц при ударе о неплоскую поверхность менее эффективно. Предложено [271] отражательные элементы выполнять в виде прямоугольных брусков, проворачивающихся около неподвижного скребка, прижатого пружиной к очищаемой поверхности. Такое устройство не обеспечивает полного перекрытия камеры, что приводит к ее зарастанию. В этом смысле более совершенны конструкции плоских подвижных отбойных поверхностей в виде непрерывной или состоящей из отдельных пластин ленты [272, 273].

Очистка отбойной поверхности ножом не всегда эффективна и надежна из-за высокой адгезии минеральных удобрений к металлам, в особенности к ударопрочным. В то же время вибрация поверхности приводит к размягчению прилежащего к ней слоя минеральных удобрений, что упрощает очистку, в особенности от свеженалипшего материала. Этот принцип использован в дробилке, описанной в работе [274]. Наибольший эффект достигнут в дробилке [275], вибрирующая отбойная поверхность которой выполнена в виде вертикальных пластин, перекрывающих друг друга, в результате чего не происходит насаивания стекающего материала и забивки камеры, а плоская поверхность постоянно самоочищается [275]. Такие машины рекомендуются для влажных и адгезионных материалов, в особенности обладающих тиксотропными свойствами.

Эти материалы исследовались на примере фосфогипса, склонного к уменьшению вязкости при механическом воздействии. Этот процесс начинается с перераспределения жидкой фазы и выхода ее на поверхность частиц, что способствует адгезии, комкованию и усложнению дальнейшей переработки. Исследованы условия, при которых в дробилке на поверхности материала может появляться влага. Эксперимент проводился на маятниковом копре при изменении площади и толщины навески, силы и интенсивности удара [276].

Основным параметром, влияющим на выделение влаги на поверхность частиц, является энергия, введенная в образец. Минимальная энергия, необходимая для появления влаги на поверхности материала и названная энергией влаговыделения, зависит от физико-химических свойств материала. Механизм влаговыделения, очевидно, обусловлен уплотнением внутренней структуры и способен проявлять себя при любом механическом воздействии, интенсивность которого достаточна для уплотнения, что подтверждается также данными работы [277].

Введение в образец энергии вибрацией или ударом приводит к уплотнению фосфогипса и выделению на его поверхности влаги при совершении примерно одинаковой работы. Величина удельной работы, т. е. вводимой энергии, отнесенной к единице массы образца, видна из рис. 6-11. Удельная работа влаговыделения зависит от свойств продукта и толщины образца (при постоянной поверхности контакта толщина образца характеризуется соотношением масс ударного органа и образца). С увеличением толщины образца все большая часть энергии удара расходуется на упругие деформации, следовательно, с увеличением крупности дробимого материала при прочих равных условиях влага выделяется медленнее, а его адгезионная способность уменьшается.

Интенсивность введения механической энергии в фосфогипс влияет на скорость выделения влаги. Как видно из рис. 6-12, она возрастает с увеличением мощности ударной нагрузки. Однако при мощности свыше 30 Вт скорость движения влаги становится постоянной, а ее величина зависит от свойств материала, обусловленных в данном случае его влагосодержанием. Таким образом, увеличивая интенсивность воздействия, можно регулировать скорость появления влаги на поверхности частиц.

В то же время энергия влаговыделения не зависит от интенсивности воздействия по крайней мере в диапазоне, представляющем интерес для промышленной переработки фосфогипса. При значительном интервале между повторными механическими воздействиями (свыше 5—10 ч) наблюдается изменение

свойств материала, связанное с диффузией влаги в глубь образца, и суммарная энергия влаговыделения возрастает (рис. 6-13). Однако измененная структура материала частично сохраняется в течение нескольких суток, а энергия влаговыделения остается меньше исходной.

Наличие эффекта замедления восстановления структуры фосфогипса при механическом воздействии следует учитывать при разработке технологии его переработки, поскольку без учета введенной энергии на предыдущих стадиях нельзя правильно прогнозировать свойства материала на последующих стадиях переработки. Так, механическое транспортирование, грохочение, перевалки затрудняют последующее дробление фосфогипса из-за появления влаги на поверхности кусков и увеличения их адгезии. При влагосодержании фосфогипса свыше 0,43 уже через 10 с дробления на его поверхности появляется влага и начинается образование комков. С увеличением времени пребывания комкование возрастает и степень дробления уменьшается (рис. 6-14).

Полученные данные позволяют выбрать режим работы дробилки применительно к продукту с заданными свойствами. Задаваясь энергией удара, необходимой для нужной степени дробления, и, сопоставляя ее с энергией влаговыделения и максимальной скоростью движения влаги к поверхности материала, можно определить время пребывания его в дробилке, т. е. производительность машины конкретных размеров.

Влага на поверхности частиц при контакте с рабочими органами дробилки, неподвижными относительно прилипшей частицы, способствует усилению адгезии, понижает надежность работы машины. При непрерывной вибрации поверхности (например, отбойных плит дробилки) влага, напротив, способствует движению материала и очистке от него рабочих органов дробилки. Однако, как показывает практика промышленной эксплуатации, наиболее действенным методом повышения эффективности дробилок является не столько совершенствование

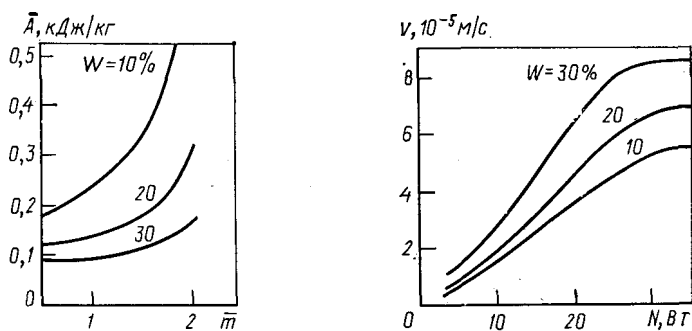


РИС. 6-11. Зависимость удельной работы влаговыделения  $\bar{A}$  от приведенной массы ударного элемента  $\bar{m}$  при различной влажности образца  $w$

РИС. 6-12. Зависимость скорости выхода влаги  $v$  на поверхность фосфогипса от интенсивности введения в образец энергии (мощность  $N$ ) при различной его влажности  $w$

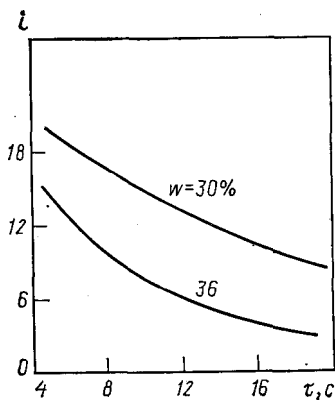
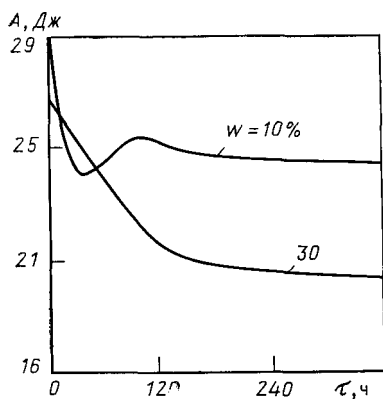


РИС. 6-13. Зависимость энергии, необходимой для повторного увлажнения поверхности фосфогипса  $A$ , от времени  $\tau$  выдержки между моментами введения в образец энергии при различной его начальной влажности  $w$

РИС. 6-14. Зависимость степени дробления фосфогипса  $i$  от времени пребывания в щековой дробилке  $\tau$  при различной влажности образца  $w$

способов очистки, сколько предотвращение налипания путем выбора режима дробления с учетом свойств удобрения.

Решающий фактор, влияющий на степень дробления, — сила удара, т. е. окружная скорость ротора. В материале при его измельчении могут независимо развиваться упругая и пластическая деформации. В большинстве случаев из-за малого времени приложения нагрузки пластические деформации не развиваются до заметных величин, и разрушение является хрупким.

Энергия разрушения твердого тела, по мнению многих исследователей, представляет собой сумму работ, затрачиваемых на его деформацию и образование новых поверхностей. Распределение энергий зависит от свойств материала и способа его измельчения.

Если считать, что энергия разрушения пропорциональна объему, то скорость разрушающего удара ( $v$ ) не зависит от размера куска [278], т. е.

$$v = \sqrt{2a/\rho}, \quad (6.12)$$

где  $a$  — постоянная, зависящая от свойств материала;  $\rho$  — плотность материала.

Если принять энергию разрушения пропорциональной вновь обнаженной поверхности  $F_{\text{нов}}$ , то теоретически [246, 278] и экспериментально [279] доказано, что  $dv^2 = \text{const}$ , где  $d$  — размер дробимого куска. Следовательно, скорость разрушающего удара зависит от размера частиц.

В технологии минеральных удобрений, как показано в работе [266], разрушение происходит при одно-двукратном ударе, т. е. удельный расход энергии на измельчение не меняется, а вновь образованная поверхность может

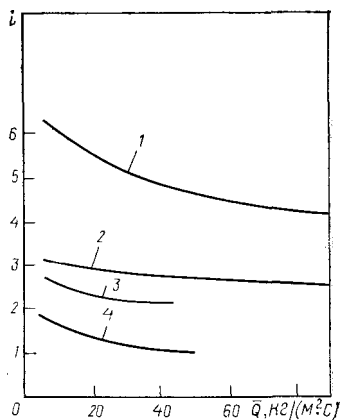
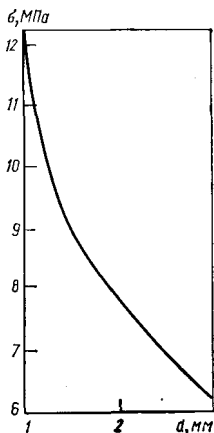


РИС. 6-15. Зависимость разрушающего напряжения  $\sigma$  от диаметра гранул нитроаммофоски  $d$

РИС. 6-16. Зависимость степени измельчения различных продуктов  $i$  от удельной нагрузки на дробилку  $\bar{Q}$  при скорости ротора 15 м/с:

Кривая	Продукт	Прочность, МПа
1	Суперфосфат	1,0
2	Двойной суперфосфат	1,1
3	Нитроаммофоска	4,2
4	Аммофос	5,6

служить мерой затраченной энергии. Следовательно, пригодна теория Риттин-гера, по которой

$$W_{\text{разр}} = \bar{A} F_{\text{нов}}, \quad (6.13)$$

где  $\bar{A}$  — постоянная для данного материала удельная энергия разрушения.

Считая, что кусок раздроблен на равные по размеру  $d_k$  части или на неравные части с эквивалентным диаметром  $d_s = d_k$ , получим

$$d^3 \rho v^2 = \bar{A} (n_n d_k^2 - d^2), \quad (6.14)$$

где  $n_n$  — число вновь образованных частиц.

Поскольку  $d = d_k \sqrt[3]{n_n}$ , то

$$d^3 \rho v^2 = \bar{A} [n_n (d/\sqrt[3]{n_n})^2 - d^2]. \quad (6.15)$$

Зная, что  $n_n = i^3$ , окончательно имеем

$$d \rho v^2 = \bar{A} (i - 1). \quad (6.16)$$

Удельная энергия разрушения равна произведению напряжения разрушения  $\sigma$  на деформацию образца  $\delta$ , которая характеризуется свойствами материала.

Прочность гранул ( $\sigma$ , МПа) зависит от их размера, что может быть объяснено уменьшением числа внутренних дефектов [280]. Зависимость имеет вид (рис. 6-15):

$$\sigma = k d^{-m}, \quad (6.17)$$

где  $k$  и  $m$  — постоянные для данного вида удобрений. Их значения при  $d = 1-10$  мм для некоторых продуктов приведены ниже:

Продукт	$k, \text{кг} \cdot \text{м}^{m-1} / \text{с}^2$	$m$
Нитроаммофоска	0,027	0,92
Двойной суперфосфат	0,013	0,97
Суперфосфат	0,0052	0,90

Учитывая формулу (6.17), получим

$$v^2 = \delta \sigma (i - 1) / (\rho d) = k \delta (i - 1) / (\rho d^{m+1}). \quad (6.18)$$

Деформацию разрушения можно выразить через напряжение разрушения и модуль упругости  $E$ :  $\delta = \sigma d / E$ , тогда величина скорости разрушающего удара определится из выражения

$$v^2 = \sigma^2 (i - 1) / (E \rho) \quad (6.19)$$

или

$$v^2 = k^2 (i - 1) / (E \rho d^{2m}). \quad (6.20)$$

Уравнение (6.20) пригодно для расчета условий дробления материала с постоянными свойствами. Поскольку прочность и другие физические свойства минеральных удобрений существенно зависят от влагосодержания, то для таких продуктов с учетом этих особенностей уравнение (6.19) преобразуем следующим образом:

$$v^2 = \bar{k} (i - 1) / (E \rho d^{2m} U^{2n}), \quad (6.21)$$

где  $U$  — влагосодержание гранул;  $\bar{k}$ ,  $n$  — коэффициенты в эмпирическом уравнении (при  $\sigma$  в МПа и  $d$  в м);

$$\sigma = \sqrt{\bar{k}} U^{-n} d^{-m}. \quad (6.22)$$

Значения  $\bar{k}$  и  $n$  для удобрений, полученные для  $U = 0,01-0,07$  и  $d = 1-10$  мм, приведены ниже:

Удобрение	$\bar{k} \cdot 10^4$	$n$	Удобрение	$\bar{k} \cdot 10^4$	$n$
Аммофос:			Нитроаммофоска	5,00	0,69
из АГ	1,50	1,20	из АГ		
из окаточного барабана	0,22	1,19	Нитрофоска	из 2,80	0,95
из РКСГ	0,15	1,73	БГС		
из БГС	0,05	1,74	Суперфосфат	ка-	
Нитроаммофоска из КС	20,00	1,00	мерный:		
			простой	9,60	0,67
			двойной	4,70	0,63
			РК-удобрение	0,58	1,29
			прессованное		

Анализ уравнения (6.19) показывает, что с изменением прочности гранул при постоянных значениях величин, входящих в уравнение, изменяется и степень измельчения, причем обратно пропорционально  $\sigma^2$ . Однако, как правило, при изменении  $\sigma$  продукта меняется и его модуль упругости, поэтому практически зависимость  $i = f(\sigma)$  имеет несколько иной характер, обусловленный особенностями формирования структуры гранул при различных методах гранулирования.

При гранулировании методом окатывания происходит хаотическое слипание мелких частиц в агломераты и последующее их слипание в гранулы. В зависимости от размера гранулы ме-

няется и ее структура. Более мелкие гранулы прочнее, так как поверхность контакта между мелкими частицами больше. В крупных гранулах определяющей является минимальная прочность связи между агломератами. При приложении ударной нагрузки к крупной грануле ее разрушение происходит преимущественно по местам контактов агломератов. Отсюда уменьшение относительной деформации разрушения. По мере уменьшения размера гранулы ее связи между частицами становятся более равнопрочными, а гранулы более устойчивы к изменению формы. В результате происходит увеличение модуля упругости с уменьшением размера гранул со структурой такого типа и увеличение степени измельчения с ростом предела прочности материала.

При гранулировании методом нанесения пленок, например, в АГ или БГС гранулы имеют однородную структуру и характер разрушения не зависит от размера гранул, т. е.  $E$  постоянно. Поэтому для гранул «слоистого» типа с увеличением разрушающего напряжения степень измельчения падает. Для продуктов с модулями упругости 500—800 МПа зависимость  $i=f(\sigma)$  лежит ниже аналогичной кривой для  $E=1100$ —1400 МПа.

Методика расчета режима дробления заключается в определении констант  $E$ ,  $m$  и  $k$  для данного продукта, с помощью которых рассчитывается необходимая для заданных  $i$  и  $d$  скорость ротора дробилки независимо от ее конструкции.

Следует учесть, что вывод формул (6.18)—(6.21) дан для взаимодействия единичной гранулы с ротором, имеющим массу значительно большую, чем у частицы. В стесненном потоке неизбежны дополнительные удары частиц друг о друга и отбойную поверхность, а также повторное попадание под удар ротора. Следовательно, уравнения (6.18)—(6.21) должны быть дополнены эмпирической зависимостью  $i=f(\bar{Q})$  для конкретной конструкции дробилки.

Исследовалось влияние различных параметров процесса дробления на гранулометрический состав продукта. Типичные зависимости  $i$  от  $\bar{Q}$ , полученные на лабораторных, стендовых и промышленных машинах ударного действия (рис. 6-16), показывают, что характер изменения гранулометрического состава раздробленного материала одинаков для всех удобрений, а именно при возрастании нагрузки степень дробления уменьшается незначительно, до определенного предела. Зависимость описывается уравнением

$$i=i_1^{1-z\bar{Q}}, \quad (6.23)$$

где  $i_1$  — степень дробления единичной гранулы при прочих равных условиях;  $z$  — эмпирический коэффициент, характеризующий конструктивные особенности дробилки.

Таблица 6.1. Эксплуатационные показатели грохотов\*

Показатель	Тип грохота						
	«Revum» ФРГ	«С. Шарпан» (Великобритания)	ГУП-1	ГУП-2	ГИЛ-52	«Непюи» (Франция)	«Propan Fertilisere» (Великобритания)
Площадь сита, м <sup>2</sup>	4,5	6,5	3	5	7,8	9	5,6
Число сит	2	1	2	2	2	2	1
Мощность привода, кВт	1,6×12	9	4	8	10	12	6
Энергозатраты, Вт·ч/кг	0,77	0,33	0,44	0,53	0,43	0,44	0,36
Угол наклона сит, град	30	36	20	20	15	15	18
Частота колебаний, мин <sup>-1</sup>	3000	1500	1400	900	1450	1450	960
Амплитуда колебаний, мм	—	0,3	2	2—3	2	2	2
Нагрузка на грохот, кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	5500	4200	3000	3000	3000	3000	3000

\* Эффективность отделения товарных фракций минеральных удобрений по границе 1 мм для грохотов первых двух типов (с электромагнитным приводом) находится в пределах 0,70—0,75, для остальных (инерционного типа) — 0,80—0,85.

Экспериментально получено, что для применяемых в промышленности молотковых дробилок с отбойной поверхностью и внутренней геометрией размольной камеры типа СМ-431 при  $Q=8-100$  кг/(м<sup>3</sup>·с) и  $i=1-7$  коэффициент  $z=(1-3) \cdot 10^{-6}$ .

Зная величину  $z$  для дробилки используемой конструкции, а также свойства продукта, характеризующиеся прочностью и модулем упругости, по уравнениям (6.21) и (6.23) можно рассчитать режим работы дробилки.

Уравнение (6.21) справедливо для монодисперсного состава исходного материала с постоянными физическими свойствами. Для полидисперсного состава с известным распределением по прочности внутри узких монофракций плотность распределения по размерам дробленого продукта  $p(d_k)$  определяется по уравнению

$$p(d_k) = f[p(d), p(\sigma)]. \quad (6.24)$$

Решая уравнение (6.21) относительно  $i$  для различных значений  $d$  и  $\sigma$ , получим распределения по  $d$ , суммируя которые пропорционально содержанию монофракций в исходном материале, находим гранулометрический состав дробленого продукта. Расчет по данной методике дает удовлетворительную сходимость с данными, полученными экспериментально для различных удобрений в промышленных условиях.



Таблица 6.2. Эксплуатационные показатели молотковых дробилок

Показатель	Тип дробилки		
	С-218М	СМ-431	«Karton» (Бельгия)
Масса, кг	1300	2400	8000
Производительность (паспортная)*, кг/ч	18 000	24 000	75 000
Установочная мощность, кВт	14	55	125
Энергозатраты, Вт·ч/кг	0,8	2,3	1,7
Диаметр, мм:			
ротора	600	800	850
отбойного барабана	—	—	850
Длина, мм:			
ротора	450	600	1400
отбойного барабана	—	—	1400
Число молотков	12—15	60	132
Частота вращения, мин <sup>-1</sup>			
ротора	1250	1000	1000
отбойного барабана	—	—	33
Степень дробления	2—6	2—5	3

\* Для адгезионных продуктов реальная производительность и зависящие от нее показатели меньше паспортных в 1,5—2 раза.

#### 6.4. ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ И НАДЕЖНОСТЬ ДРОБИЛЬНО-СОРТИРОВОЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Используемое в технологии минеральных удобрений дробильно-сортировочное оборудование, как правило, заимствовано из других отраслей и приспособлено к свойствам удобрений. Характеристика промышленного оборудования приведена в табл. 6.1—6.3.

Надежность работы грохотов и дробилок по сравнению с другим оборудованием линии достаточно высока. Так, средний пробег инерционного грохота между ремонтами по механическим причинам 1062 ч, но не менее 725 ч, валковой дробилки — 180 ч. Типичное распределение вероятности межремонтного пробега дробилки приведено на рис. 6-17.

Основные цели ремонта оборудования: грохотов — подтяжка и замена сит, ревизия привода, уплотнение, крепеж деталей, смазка, ревизия и замена подшипников; молотковых дробилок — замена ремней, подшипников; валковых дробилок — замена ремней, регулирование зазора между валками, смазка, крепеж деталей. В грохотах более надежны не сварные, а болтовые и заклепочные соединения, а также подшипники с повышенным радиальным зазором, например двухрядные роликовые самоустанавливающиеся. Средняя наработка на отказ (вели-

Таблица 6.3. Эксплуатационные показатели валковых дробилок

Показатель	Тип дробилки					
	СМ-23	СМ-24	ДВГ-3М	СМД-130	«Maguin» (Франция)	«Unna», (ФРГ)
Число валков	2	2	3	3	3	3
Масса, кг	12 000	15 000	10 000	9500	10 700	10 500
Производительность, кг/ч	12 000	20 000	10 000	30 000	30 000	25 000
Установочная мощность, кВт	15	20	10	90	66	62
Энергозатраты, Вт·ч/кг	1,2	1,0	1,0	3,0	2,2	2,5
Диаметр валков, мм	800	1000	600	600	600	560/650
Длина валков, мм	500	660	500	1000	1000	730
Частота вращения валков, мин <sup>-1</sup>	180/160	180/150	180/160	550	550	200/600
Степень дробления	1,9—2,4	2,2	3,2	4—5	4—5	4—5

чина межремонтных пробегов в ч) основных узлов дробильно-сортировочного оборудования приведена ниже:

Узел . . . . .	Привод	Подшипники	Валки, молотки
Грохот инерционный . . .	1000—3000	1000—1440	—
Дробилка молотковая . . .	3000—5000	3000—4000	1500—2000
Дробилка валковая . . .	96—720	144—264	144—2880

Значительный разброс величины межремонтных пробегов объясняется неодинаковыми условиями эксплуатации оборудования на различных заводах, а также конструктивными отличиями машин.

Приведенные данные относятся к механической надежности. Однако в силу специфических свойств минеральных удобрений, в первую очередь склонности к адгезии, параметрическая надежность дробильно-сортировочного оборудования ниже. Так, при нарушении технологических режимов длительность простоев из-за необходимости чистки оборудования значительно превышает

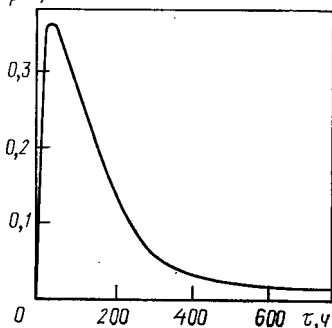


РИС. 6-17. Плотность вероятности пробега валковых дробилок  $p(\tau)$  в производстве аммофоса между ремонтами из-за отказов (поромок) оборудования

простои в ремонтах. Межостановочный пробег узла рассева и дробления в производстве, например, двойного суперфосфата составляет 40—150 ч.

Наиболее эффективна ежесменная профилактическая чистка оборудования. При сильном налипании удобрений используют пескоструйные аппараты или пар. В специальных грохотах, например фирмы «Непнион» или отечественном ГИС-62Г, предусмотрена непрерывная механическая очистка сит. Заращение отбойных поверхностей и валков дробилок предотвращают срезаем наростов или вибрацией, молотков — уменьшением их числа, корпуса — обкладкой неметаллическими материалами. Однако наилучшим способом является поддержание определенных свойств продукта, уменьшающих его адгезию к металлу, что было рассмотрено в разд. 6.3.

## Глава 7

# ПРОЦЕССЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

## 7.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ

Применение минеральных удобрений часто бывает затруднено из-за их неудовлетворительных физико-механических свойств (адгезия, зависание в аппаратах, пылевыведение, поглощение влаги из атмосферы и т. п.). Часто происходящее в технологии удобрений смешение нескольких солей приводит к еще большему ухудшению свойств смеси главным образом за счет увеличения гигроскопичности и слеживаемости. Основной причиной этого является образование точечных дефектов замещения в приповерхностном слое кристаллических блоков и их взаимодействие с дислокациями, выходящими на поверхность кристалла [281]. Эти явления несколько нивелируются при уплотнении структуры гранулированием, высушиванием, охлаждением, а также за счет химических превращений. Однако часто продукт, прошедший все стадии переработки, не приобретает требуемых физико-механических свойств. В результате из-за большой гигроскопичности удобрение расплывается или, напротив, слеживается, превращаясь в монолитную глыбу, т. е. сохранность его потребительских свойств при транспортировании, хранении и внесении в почву невысокая. Затаривание удобрений не всегда действенно, но значительно удорожает и усложняет их получение.

Доведение физико-механических свойств продукта до уровня, обеспечивающего его длительную сохранность, называют кондиционированием. Этот процесс проводят на конечной стадии получения удобрений. Он заключается в снижении гигроскопичности и слеживаемости путем поверхностного модифицирования гранул, т. е. нанесения веществ, предотвращающих поглощение удобрением влаги, образование кристаллических связей между частицами или снижающих силу трения между ними.

Слеживаемость по [282] — результат поверхностной диффузии некоторых наиболее подвижных солей (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) в зону контактов гранул. Источниками диффузионных потоков служат выходы дислокаций на поверхность кристаллических блоков солей с высокоподвижными ионами, стоками служат различные дефекты структуры и точки касания гранул друг с другом. Источники внутри гранул генерируют потоки, находящие местные стоки (например, внутренние полости) и не достигающие поверхности. По оценочным измерениям толщина слоя, участвующая в слеживании гранул, составляет 0,1—0,2 мм.

Влажность стимулирует интенсивность диффузии водно-солевых комплексов и является главным фактором, определяющим слеживаемость удобрений. При этом важен не столько средний уровень влаги, сколько распределение ее по объему гранулы, т. е. влагосодержание поверхностного слоя. Влагосодержание продукта в процессе хранения изменяется в зависимости от его гигроскопичности.

Слеживаемость, так же как и гигроскопичность, увеличивается по мере усложнения химического состава солевой системы. Однако слеживаемость не является функцией гигроскопичности. Уровень этих показателей одинаковым образом зависит от фазового состава поверхности гранул. В связи с этим выбор метода снижения слеживаемости предложено [282] делать по коэффициенту гигроскопичности, характеризующему скорость поглощения образцом паров воды. Его величина определяется экспериментально по уравнению

$$\gamma = (2,3/\tau) [\omega_1^2 / (2\omega_1 - \omega_2)] \lg(\omega_2/\omega_1 - 1), \quad (7.1)$$

где  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  — влажности образцов, поглощавших пары воды, через интервалы времени  $\tau$  и  $2\tau$ .

Считается, что при  $\gamma \leq 1$  моль/(кг·ч) вещество негигроскопично, при  $\gamma \geq 5$  моль/(кг·ч) — сильно гигроскопично. Данные по гигроскопичности  $\gamma$  и гигроскопическим точкам  $\varphi_{\text{кр}}$  для некоторых удобрений приведены ниже ( $\gamma$  — при относительной влажности воздуха  $\varphi = 81\%$  и температуре  $t = 25^\circ\text{C}$ ):

Удобрение . . . .	Карбо-аммофоска	Нитро-аммофоска	Аммофос	Суперфосфат аммонизированный
$\gamma$ , моль/(кг·ч) . . .	6,0	5,3	1,8	0,5
$\varphi_{\text{кр}}$ , % . . . . .	60	63	80	88

В зависимости от коэффициента гигроскопичности  $\gamma$  [в моль/(кг·ч)] для модифицирования рекомендованы [282] следующие покрытия:

при  $\gamma = 3,5$ —5,0 — гидрофильные опудривающие вещества;

при  $\gamma = 5$ —10 — поверхностно-активные и опудривающие добавки;

при  $\gamma$  более 10 — полимерные капсулы.

Таблица 7.1. Эффективность модифицирующих порошков

Модификатор	Насыпная плотность, кг/м³	Адгезия к удобрениям, %	Коэффициенты	
			$\gamma$ , моль/(кг·ч)	$\beta_m$
Диатомит:				
киссатибский	170	94	8,0	1,2—2,6
инзенский	320	91	8,8	1,1—2,4
воротанский	320	81	9,6	0,9—1,0
Перлит	110	50—70	3,8	0,9
Диатомитовый фильтр- ровальный порошок:				
инзенский	380	50—70	0,2	0,3
джраздорский	240	50—70	0,2	0,3
Каолин:				
глуховецкий	290	84	2,4	0,3
просяновский	330	83	2,2	0,3
Бентонит	640	76	14,0	0,3—0,1

В качестве гидрофильных модификаторов могут быть использованы природные силикаты и алюмосиликаты: диатомит (кизельгур), каолин, перлит и др. Их эффективность в большой степени зависит от структуры и влажности гранул, физических свойств и влажности модификатора, его адгезии к поверхности гранул. С целью увеличения последней применяют омасливающие добавки: нефть, парафинистый мазут, соляровое, индустриальное масла и др. Они обладают также и самостоятельным модифицирующим действием.

Среди гидрофобных порошков наибольший практический интерес в качестве антислеживателя представляют вермикулит и тальк. Для улучшения их налипаемости следует использовать более вязкие омасливающие агенты, в том числе с некоторым содержанием полимеров.

К используемым для кондиционирования поверхностно-активным веществам (ПАВ) относятся высшие алифатические амины и их кубовые остатки, сульфонат, сульфанол, различные смачиватели, диспергатор НФ, стеарат кальция, жирные кислоты и др. Большое влияние на эффективность этих модификаторов оказывают их концентрация, физические свойства и структура гранул. Чем меньше вязкость и поверхностное натяжение растворов ПАВ и чем прочнее его сорбционная связь, тем больше ПАВ проникает в глубь гранулы и тем выше модифицирующий эффект.

Эффективность различных модификаторов оценивают по коэффициенту  $\beta_m$ . Модификатор эффективно устраняет слеживаемость при  $\beta_m \geq 1$ .  $\beta_m$  рассчитывают из уравнения

$$\sigma_m = \sigma_0 \exp(-\beta_m C_{\text{доб}}), \quad (7.2)$$

где  $\sigma_m$ ,  $\sigma_0$  — прочность образца с модификатором и без него (при испытании на слеживаемость);  $C_{доб}$  — содержание модификатора в образце.

Эффективность модифицирующих порошков  $\beta_m$  представлена в табл. 7,1. а поверхностно-активных веществ — ниже:

Модификатор	Нитроаммо-фоска	Нитрофоска
ОДА (октадециламин), масляный раствор	25—35	30—80
ОДА — HCl, водный раствор	≈17	≈40
Контакт Петрова, водный раствор	6—12	—
Диспергатор, НФ	3—6	5—9
ОДА, расплав	2,5—3,5	14—20
Сульфоурейд, водный раствор	1,4—2,2	2,6—2,9
СВ-1017, водный раствор	≈0,9	≈11
Сульфанол, водный раствор	≈0,3	≈1,4

Механизм действия опудривающих добавок обусловлен осушиванием поверхности гранул удобрений и созданием барьеров, мешающих диффузии. Наиболее активны добавки с максимальным содержанием диоксида кремния гелевой структуры. Поверхностно-активные вещества блокируют транспортные пути диффузии гидратированных молекул солей в зону контакта гранул, что приводит к существенному уменьшению диффузионного потока. Наибольшая эффективность у ПАВ с лучевой симметрией молекул, имеющих на одном из концов кислотную или гидроксидную функциональную группу, которая с ионами кристаллов образует прочные адсорбционные связи.

Для устранения слеживаемости сложных удобрений рекомендована [281] обработка их гранул масляным раствором жирных аминов в количестве 0,1—0,5% с последующим опудриванием сушеным диатомитом. Слеживаемость устраняется полностью при покрытии гранул изолирующими пленками. Они бывают органические — карбамидо-формальдегидные и другие смолы, воск, парафин, битум, кремнийорганические соединения и пр. и неорганические — сера, фосфогипс, доломит, фосфоритная мука, магнезит и пр.

Перспективность тех или иных покрытий и методов их нанесения целиком определяется затратами на производство. Поэтому целесообразно применение недефицитных капсулянтов, например отходов других производств, снижение их расхода при сохранении достаточной эффективности.

Особое место занимают покрытия из менее гигроскопичных удобрений. Фосфатные покрытия образуются, например, при взаимодействии доломита с пульпой суперфосфата (молярное соотношение 1 : 1—1,5 [283]). Описано [284] нанесение фосфоритной муки или фосфогипса в смеси с раствором моноаммонийфосфата. Оболочка содержит [285] до 70—80% аммофосной пульпы (рН=2,0—2,5) и 20—30% оксида магния, который накапывают на увлажненную поверхность гранул. Предложено [286] на поверхность азотсодержащих гранул наносить слой

фосфатов аммония или их смеси с калийным компонентом. Благодаря минимальной поверхности контакта смешиваемых веществ физические свойства смеси не ухудшаются, а наличие на поверхности гранул менее гигроскопичного вещества предохраняет удобрение от слеживания. Двухслойные гранулы не содержат инертных веществ, питательные элементы равномерно распределены по массе удобрения, а их соотношение зависит от толщины оболочки.

Основные требования к покрытиям: достаточные толщина, прочность и плотность оболочки, равномерность ее распределения по поверхности гранул. Чем качественнее пленка, тем меньше нужно капсулирующего вещества для достижения требуемой эффективности покрытия. Наиболее технологичны два приема нанесения пленок: отверждением жидкости на поверхности движущихся частиц и насаиванием смеси порошка и жидкости.

## 7.2. РЕЖИМЫ ПОКРЫТИЯ ПЛЕНКАМИ

Покрытие пленками с точки зрения увеличения размера частиц — разновидность процесса гранулирования с механизмом роста по поверхности. При выборе режима процесса важно определить условия, исключающие образование новых частиц и агрегатов гранул. Все сказанное в гл. 5 о гранулообразовании во взвешенном и вращающемся слоях справедливо и для процесса кондиционирования. Особо следует отметить, что рост гранул по поверхности происходит при определенной силе адгезии капли к частице. Эта сила зависит от шероховатости поверхности гранул, а также от свойств жидкости, наиболее важным из которых для кристаллизующихся жидкостей является соотношение в капле жидкой и твердой фаз. На него влияют температура, влажность и химический состав пульпы.

Исследование процесса нанесения пленки аммофоса и смеси аммофос — хлорид калия на гранулы карбамида проводили в аппарате с псевдооживленным слоем площадью  $0,36 \text{ м}^2$  [184]. Пульпу аммофоса готовили аммонизацией фосфорной кислоты (41—43%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в емкостном реакторе, куда подавали кристаллический хлорид калия. Смесь распыливали пневмомеханической форсункой внутрь псевдооживленного слоя при одновременной подаче гранул карбамида. Двухслойные гранулы получали при удельной производительности  $0,28 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , температурах сушильного агента и слоя соответственно 120—125 и 75 °С. Удобрение представляет собой механическую смесь компонентов, имеющих четко очерченную границу раздела, что обеспечило его высокие физико-механические свойства.

При использовании концентрированной фосфорной кислоты (47—50%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) аммонизацию проводили в трубчатом реакторе, переходящем в форсунку, расположенную на боковой стенке аппарата. Уменьшение влаги в пульпе и ее полное испарение в псевдооживленном слое за счет тепла химической реакции позволило вести процесс в автотермичном режиме (с небольшим подогревом сушильного агента). При этом возрос выход мелкой фракции, т. е. из части пульпы образовывались гранулы аммофоса, что хотя и увеличивало содержание неопыленных ядер до 16—20%, не ухудшило качество продукта.



В сравнении с процессом получения двухслойных гранул из разбавленных пульп в этом процессе удельная производительность аппарата значительно увеличивается и достигает  $0,7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , а удельный расход воздуха снижается с 10 до  $3,6 \text{ кг}/\text{кг}$  продукта, что свидетельствует о перспективности этого процесса.

Исследован процесс покрытия гранул удобрений (нитроаммофоски, двойного суперфосфата) карбамидо-формальдегидной смолой М-3 [284] в опытном заводском аппарате прямоугольной формы с газораспределительной решеткой размером  $0,15 \times 1,2 \text{ м}$ . Материал подавали вдоль длинной стенки аппарата, смола — поперек. Допустимый из условия устойчивого ведения процесса удельный расход смолы увеличивался на 30% при повышении температуры слоя с 90 до  $120^\circ\text{C}$  и на 40% при повышении кислотности с  $\text{pH}=7$  до  $\text{pH}=5$ . Установлено, что лимитирующим производительность аппарата параметром является время полимеризации пленки смолы. Это время уменьшается с ростом температуры слоя; при введении полимеризующих добавок [например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] и с уменьшением толщины пленки (рис. 7-1). Последний фактор оказывает наибольшее влияние. Пределы регулирования температуры слоя и концентрации катализаторов узки из-за ухудшения свойств удобрений или смолы.

Как видно из рис. 7-1, толщина покрытия, соответствующая концентрации смолы 1,5—1,8%, может быть получена при времени пребывания 5—6 мин. Дальнейшее увеличение толщины пленки резко замедляется из-за того, что покрытая первыми слоями смолы поверхность гранулы своей кислотностью уже не катализирует полимеризацию, скорость которой в последующих слоях смолы резко падает. В то же время улучшение физических свойств, например, нитроаммофоски заметно при содержании смолы на поверхности свыше 3%. Как видно из рис. 7-1, время пребывания продукта в слое должно быть не менее 25 мин, что при обычно используемых высотах псевдоожиженного слоя достигается при удельной нагрузке  $0,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Таким образом, аппарат с псевдоожиженным слоем пригоден как для получения двухслойных удобрений, так и для нанесения инертных пленок. Аппараты барабанного типа также применяют для получения пленок из жидкости, но только в безрeturных режимах, не предусмотренных современной технологией сложных удобрений.

В процессе поверхностного модифицирования удобрений порошками наибольшее распространение получили вращающиеся барабаны. В них насаивание частиц порошка происходит, как правило, на поверхность гранул, смоченную жидкостью, от количества и свойств которой зависит интенсивность процесса. С увеличением нормы связующего возрастают прочность и плотность пленок, уменьшаются требуемые динамические нагрузки и время окатывания, что объясняется большей пластичностью, позволяющей частицам смещаться одна относительно другой и перестраивать структуру. Оптимальное содержание жидкой фазы изменяется в зависимости от фракционного состава исходного порошка. С уменьшением тонины помола уменьшаются пористость материала и количество жидкости, необходимой для заполнения пор. Для получения пленок из частиц грубого помола требуется больше связующего, чем при тонком помоле частиц.

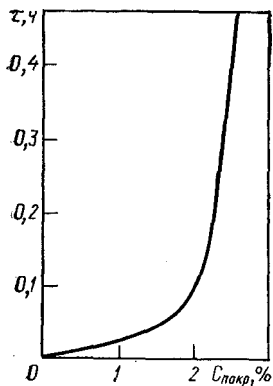


РИС. 7-1. Зависимость необходимого для отверждения смолы времени пребывания в аппарате  $\tau$  от содержания ее в грануле  $C_{\text{покр}}$

Помол влияет также на состояние поверхности частиц. При измельчении поверхность приобретает неупорядоченное расположение молекул, аморфна и активна в отношении явлений адгезии. Поверхностная активность снижается в присутствии примесей, во время сушки и хранения.

При одинаковом влагосодержании шихты толщина и равномерность покрытия зависят от равномерности распределения связующего. Крупные капли инициируют образование комков вещества пленки. При хорошем перемешивании и мелкодисперсном распыливании жидкости шихта гомогенизируется, и образуются гранулы с равномерным покрытием.

Если в качестве связующего используют жидкость, растворяющую вещество покрытия, то на процесс кондиционирования влияет температура. Чем она выше, тем меньше требуется связующего. С повышением температуры изменяются такие свойства жидкости, как вязкость и поверхностное натяжение, что приводит к уменьшению ее удельного расхода на смачивание поверхности. Уменьшение вязкости и поверхностного натяжения жидкости облегчает взаимное перемещение частиц при механическом воздействии на гранулу. В результате образуются более прочные пленки.

Гранулы-ядра и нашлаиваемый порошок одновременно орошают связующим. Имея разную структуру, они по-разному смачиваются жидкостью. На поверхности ядер временно создается избыток жидкой фазы и образуются пленки. Однако с течением времени жидкость перераспределяется, уходя в глубь гранул, и пленка разрушается. Одноразовое введение требуемого количества жидкости приводит к чрезмерному увлажнению слоя и комкованию порошка. Следовательно, для получения пленок требуемого качества при минимальном расходе порошка и связующего шихту надо увлажнять постепенно с учетом кинетики влагопоглощения.

Таким образом, толщина, равномерность и прочность пленки порошка на гранулах зависят в конечном итоге от соотношения Ж:Т в шихте, причем параметры рабочих режимов взаимосвязаны и имеют узкие пределы, что существенно затрудняет осуществление этого процесса. Регулирование его целесообразно комплексным изменением нескольких параметров.

### 7.3. УСЛОВИЯ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ ПОКРЫТИЯ

Отсутствие в продукте новых центров гранулообразования и агрегатов гранул является необходимым, но недостаточным условием получения качественного продукта. Ядра, вводимые в кондиционер, вследствие различного времени пребывания в слое покрываются оболочкой разной толщины. Как показали исследования [284], оболочка, полностью покрывающая ядро и обеспечивающая требуемые физические свойства комплексных удобрений, должна иметь толщину не менее 0,05—0,1 мм.

Гранулы, имеющие оболочку меньшей толщины, называют проскоком  $\beta$ , который характеризуют отношением массы ядер, имеющих оболочку менее 0,05—0,1 мм (в зависимости от требуемого качества покрытия, свойств ядра и оболочки), к общей массе образца.

Для расчета толщины оболочки на гранулах необходимо знать закономерности их роста, относительно которых, например для процесса в псевдоожиженном слое, существуют различные мнения. В работах [175, 176, 287, 288] принято, что скорость роста частиц пропорциональна поверхности слоя и не зависит от размера частиц, т. е. соответствует уравнению

$$d = d_0 + k\tau \quad (7.3)$$

или для скорости роста  $\lambda$ :

$$\lambda = dd/d\tau = G_M / (F\rho_T) = \text{const}, \quad (7.4)$$

где  $d$ ,  $d_0$  — размер покрытых и непокрытых гранул;  $\tau$  — время покрытия;  $G_M$  и  $F$  — массовый расход покрытия и поверхность гранул;  $\rho_T$  — плотность вещества покрытия.

В работе [174] теоретически выводится зависимость скорости роста от диаметра частиц

$$dd/d\tau = d_0 G_M / (3G_{cl}). \quad (7.5)$$

Уравнение (7.5) подтверждено экспериментально на лабораторной установке в узком интервале изменения размеров частиц. Авторы работы [289], проведя исследования при периодическом гранулировании, также пришли к выводу о том, что средний размер гранул в слое изменяется по экспоненциальному закону. Уравнение, предложенное ими, соответствует уравнению (7.5).

В работе [290] распределение сухого вещества, вводимого с жидкостью, принято пропорциональным поверхности частиц в слое, и получено выражение, аналогичное (7.4). Однако несоответствие с экспериментальными данными вызвало необходимость введения дополнительного множителя, учитывающего неравномерность пребывания гранул в зоне орошения в зависимости от их размеров. В результате получено уравнение

$$dd/d\tau = [2G_M / (\rho_T F)] (A + Bd), \quad (7.6)$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические константы.

Расчеты, проведенные в работе [174], показывают, что экспериментальные данные, на основе которых получены коэффициенты  $A$  и  $B$ , хорошо описываются уравнением (7.5).

Некоторые авторы [171], исходя из анализа экспериментальных данных, считают, что закон роста гранул может быть линейным в отсутствие сепарации в слое и нелинейным в случае сепарации частиц по размерам в зоне орошения слоя жидкостью. Получено аналитическое выражение скорости роста:

$$\lambda = ad^m, \quad (7.7)$$

где  $a$  и  $m$  — эмпирические константы.

Экспериментальные исследования кинетики роста частиц в псевдооживленном слое подтверждают степенной характер зависимости скорости роста от размера гранул. Однако мнения о степени этого влияния противоречивы. Кроме того, в работах [174, 290, 291] указывается на монотонную зависимость скорости роста от диаметра (рис. 7-2, а), а в работе [171] обнаружен экстремальный характер этой зависимости (рис. 7-2, б), объясняемый различной вероятностью выхода гранул разного размера в зоны орошения и выгрузки.

На полузаводской установке исследован процесс гранулообразования в широком диапазоне изменения параметров с использованием методики, позволяющей определять размеры единичных гранул [181]. В процессе получения гранул карбамида, покрытых оболочкой аммофоса, в псевдооживленный слой подавали навеску окрашенных гранул карбамида. Через определенные интервалы времени из непрерывно выгружаемого продукта отбирали пробы и изготавливали диаметральные шлифы гранул. Меченые ядра и образовавшиеся на них оболочки измеряли под микроскопом. Обнаружено, что математическое ожидание распределений по размерам гранул, отобранных в каждый момент времени, изменяется по экспоненциальному закону (рис. 7-3), независимо от производительности процесса, массы слоя и других параметров. Однако этот закон нарушается при увеличении размера гранул свыше 4 мм и содержании их в слое менее 10%, так как эти гранулы практически не растут.

Базируясь на этом законе роста, определяют минимальное время пребывания в псевдооживленном слое, необходимое для получения пленки заданной толщины. Доля гранул, у которых средняя толщина пленки меньше требуемой, для аппарата идеального смешения рассчитывается по уравнению

$$\beta = 1 - \exp(-\tau_{\min}/\tau_{\text{ср}}). \quad (7.8)$$

Проскок непокрытых гранул зависит от структуры потоков в аппарате, а следовательно, от его конструкции, способа подачи ядер и выгрузки продукта. При загрузке шнеком в нижнюю часть слоя вероятность выхода гранул к месту выгрузки и в зону орошения одинакова. Отсюда близкое совпадение экспериментальных и полученных по уравнению (7.8) данных. Значительное уменьшение проскока достигается в случае принудительного прохождения гранул через зону орошения (вдувания их непосредственно в факел пульпы). В этом случае гранулы-ядра, получив первоначально некоторую порцию пульпы, распределяются в псевдооживленном слое. Дальнейшее уве-

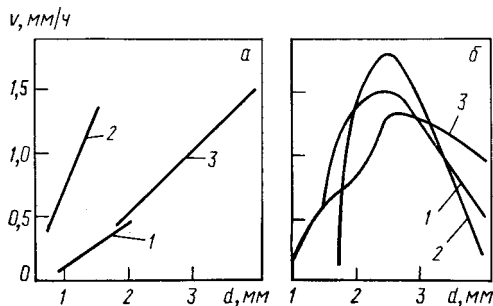
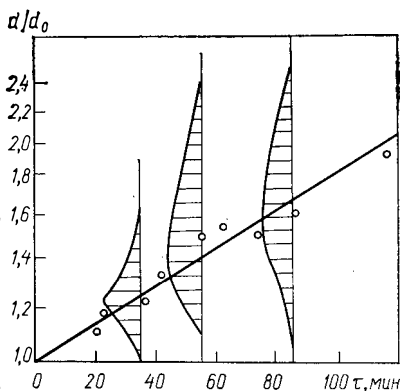


РИС. 7-2. Зависимость скорости роста  $v$  гранул от диаметра частиц  $d$ :  
а — для различных удобрений: 1 — карбамид; 2 — аммиачная селитра; 3 — нитроаммофоска;  
б — для сульфата цинка при различном размере частиц рецикла: 1 — 1,25—1,60 мм; 2 — 1,0—2,0 мм; 3 — 0,8—3,0 мм

РИС. 7-3. Зависимость математического ожидания распределения гранул по размерам  $d/d_0$  от времени пребывания гранул в слое  $\tau$  (производительность по сухому продукту 180 кг/ч, расход рецикла 160 кг/ч, масса слоя 160 кг, коэффициент гранулообразования  $k=1$ )



личение оболочки происходит так же, как и при загрузке шнеком.

Вероятность попадания гранул в зону орошения до того, как они выйдут из слоя, увеличивается при удалении друг от друга мест загрузки ядер и выгрузки продукта. Так, при пневмоподаче ядер в нижнюю часть слоя и выгрузке продукта сверху проскок составлял 3%. Однако верхняя выгрузка не обеспечивает удаления из аппарата крупных частиц, что приводит к необходимости периодической полной разгрузки таких аппаратов.

Следовательно, для обеспечения непрерывной работы аппарата целесообразны нижняя выгрузка и подача гранул-ядер сверху, вблизи форсунки жидкости. При расположении последней сбоку аппарата вблизи газораспределительной решетки загрузку гранул также предпочтительнее максимально приблизить к факелу пульпы.

Выравнивание времени пребывания отдельных гранул в слое обеспечивает практически полное устранение проскока. При непрерывном ведении процесса это достигалось организацией пульсационной выгрузки. Пульпу и ядра подавали в псевдооживленный слой непрерывно, а отбор продукта производили периодически. Все ядра (гранулы карбамида) имели оболочку из аммофоса, причем у 10% из них толщина поверхностного слоя была не более 0,01 мм.

Другим способом выравнивания времени пребывания частиц в слое является применение многосекционного аппарата [292—294]. Как показали исследования, уже двухстадийное проведение процесса обеспечивает практически полное опыление карбамида аммофосом, взятым из расчета соотношения  $N:P_2O_5 = 1:1$  в продукте. На первую стадию подавали половину расчетного количества аммофоса, проскок составлял 14%. При непрерывной выгрузке в обеих стадиях проскок в продукте был всего 1%.

Таким образом, наиболее рационально совмещенное расположение загрузки пульпы и ядер при их пневмоподаче в нижнюю часть слоя. Выгрузку следует производить снизу, на наибольшем удалении от места загрузки.

Наибольшее удаление мест загрузки и выгрузки достигается в аппарате с псевдооживленным слоем прямоугольной формы. В нем материал перемещается вдоль длинной стенки. Поперек движения материала на него в нескольких точках направлены факелы форсунок жидкости, чем достигаются многостадийное орошение и выравнивание распределения жидкости по поверхности гранул.

Равномерность покрытия во вращающемся барабане, структура потока в котором приближается к идеальному вытеснению, почти не зависит от времени пребывания материала. Определяющим здесь будет соотношение размеров ядер и частиц, а также их относительное содержание в слое, норма, состав и равномерность распределения связующего.

Размер гранул, покрытых оболочкой, может быть рассчитан на основании следующих соображений. Точечное налипание частиц на гранулу обеспечивает ей приращение диаметра  $2d_4$  за  $\pi d/d_4$  оборотов гранулы на пути  $(\pi d)^2/d_4$ . Путь скатывания во вращающемся с частотой  $\omega$  барабане, имеющем угол охвата засыпки материала  $\varphi$ , за время  $1/\omega$  составит  $[4\pi R_6 \sin(\varphi/2)]/\varphi$ , а приращение гранул

$$\{[4\pi R_6 \sin(\varphi/2)]/\varphi\} [d_4/(\pi d)^2] 2d_4,$$

откуда скорость роста

$$dd/d\tau = [8R_6 d_4^2 \sin(\varphi/2)] \omega / (\varphi \pi d^2). \quad (7.9)$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах изменения  $d$  от  $d_0$  до  $d$   $\tau$  от 0 до  $\tau$ , получим кинетическое уравнение окатывания гранул частицами порошка:

$$d^3 = d_0^3 + (24/\pi) \{ [\sin(\varphi/2)]/\varphi \} R_6 d_4^2 \omega \tau. \quad (7.10)$$

Уравнение (7.10) связывает размеры исходных и получаемых частиц с режимом работы окаточного барабана и позволяет определить время, необходимое для получения оболочки заданной толщины.

Существуют и другие, более точные методики расчета размеров двухслойных гранул [142, 295]. Однако они включают такие трудно определяемые эмпирические величины, как пористость, степень насыщения пор ядра и оболочки связующим и др.

Для оценки режима кондиционирования целесообразно экспериментально сразу определять потребное количество связующего выбранного вида и для этих условий рассчитывать толщину оболочки.

## Глава 8

### ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

На различных стадиях производств минеральных удобрений при проведении ряда физико-химических и тепловых процессов в газовую фазу выделяются аммиак, оксиды азота, серы, углерода, фтористые соединения и т. п., с одной стороны представляющие собой ценные продукты, с другой — являющиеся источ-

ником загрязнения, а порой и отравления окружающей среды. Поэтому проблема улавливания, обезвреживания и утилизации ценных веществ, содержащихся в отходящих газах, сродни проблемам комплексного использования сырья и создания безотходных технологий.

Процесс улавливания (поглощения) газов жидким поглотителем, в котором газы более или менее растворимы, называют абсорбцией. Различают два основных случая абсорбции: 1) физическая абсорбция газов, когда поглощение происходит при их растворении в жидкой фазе (абсорбенте). В этом случае полное поглощение компонента, как правило, невозможно, оно будет происходить лишь до тех пор, пока парциальное давление компонента в газовой фазе будет превышать его давление над раствором; 2) хемосорбция, когда поглощение газа происходит в результате его химического взаимодействия с абсорбентом. При этом давление пара поглощаемого компонента над продуктом реакции, как правило, мало и теоретически возможно его полное поглощение.

В этом разделе мы не будем рассматривать широко известные способы, когда абсорбция газов является одной из основных стадий производства, например, серной, соляной и азотной кислот. Остановим свое внимание на очистке отходящих газов от примесей вредных компонентов путем их абсорбции соответствующими поглотителями. Основная особенность таких процессов заключается в том, что очистке подвергают большей частью не индивидуальные газы, а газовые смеси; иногда отходящие газы загрязнены пылью, брызгами, парами кислот и другими примесями.

## 8.1. СОСТАВ, ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

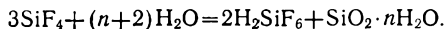
**Очистка от фтора.** В процессах производства экстракционной фосфорной кислоты, суперфосфатов и ряда других фосфорсодержащих удобрений образуются следующие соединения фтора: фторид водорода, тетрафторид кремния и гексафторкремниевая кислота [296, 297].

Безводный фторид водорода при температуре выше 19,5 °C представляет собой бесцветный газ с резким запахом, раздражающий дыхательные пути, ниже этой температуры — бесцветную жидкость. При смешении фторида водорода с водой выделяется тепло. Водный фторид водорода — фтороводородная (плавиковая) кислота — разрушает стекло и силикаты с образованием тетрафторида кремния.

Тetraфторид кремния — основной компонент, выделяющийся в газовую фазу при кислотной переработке природных фосфатов. Он представляет собой бесцветный ядовитый газ с резким запахом, вступает в реакцию с оксидами металлов, фторидами и гидрофторидами щелочных металлов, образуя кремнефториды. Хорошо поглощается водой (в 1 объеме воды растворяется



265 объемов газа). При поглощении водой тетрафторид кремния гидролизует-ся с образованием гексафторкремниевой кислоты:



Процесс протекает интенсивно, и ему не мешает присутст-вие в растворе небольших количеств других кислот. В процессе гидролиза  $\text{SiF}_4$  образуется кремниевая кислота, из которой выпадает в осадок кремнегель. Свойства геля зависят от тем-пературы и концентрации гексафторкремниевой кислоты. При температуре выше  $60^\circ\text{C}$  получается легко отстаивающийся гель, который в системах абсорбции способен образовывать плотные осадки на поверхностях оборудования и коммуника-ций. Этому способствует также увеличение концентрации гек-сафторкремниевой кислоты.

В парах  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  диссоциирует на  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$ , с повышением концентрации кислоты отношение  $\text{SiF}_4 : \text{HF}$  в газе увеличива-ется. Для кислоты с содержанием  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  более 13,3% при температуре кипения в парах преобладает  $\text{SiF}_4$  над  $\text{HF}$  (по сравнению со стехиометрическим в молекуле  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) [298].

Равновесное парциальное давление паров  $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$  над растворами чистой гексафторкремниевой кислоты возрастает при увеличении их концентрации и температуры [299].

Ниже приведены данные о плотности и удельной теплоем-кости растворов  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  при  $17,5^\circ\text{C}$  [298]:

Концентрация $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , %	2	6	10	14	16	20
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	4,02	3,81	3,39	3,14	2,93	2,60
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1015	1048	1082	1117	—	1173

Переход фтористых соединений в газовую фазу определяет-ся давлением паров  $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$  над жидкой фазой (фосфорно-кислой пульпы или суперфосфатной массы). Количество фто-ристых соединений, выделяющихся в газовую фазу в произ-водстве ЭФК, зависит как от способа производства (дигидрат-ный, полугидратный), так и от вида фосфатного сырья (апати-товый концентрат, фосфориты Каратау и др.). Разное количе-ство фтористых соединений выделяется также и на различных стадиях производства (экстракция, концентрирование). В табл. 8,1 приведены средние данные по количеству выделяе-мых в газовую фазу соединений фтора для отечественных видов фосфатного сырья, различных способов и стадий производства ЭФК [296, 300].

Как видно из табл. 8,1, наибольшее количество фтористых соединений (в пересчете на фтор) переходит в газовую фазу на стадии экстракции в полу-гидратном процессе получения ЭФК из апатитового концентрата и составляет 12—40% в зависимости от режима, концентрации фосфорной кислоты и усло-вий подачи исходных реагентов. В дигидратном процессе из апатита выход фтора в газовую фазу из экстрактора составляет 6—8%, но зато на стадии концентрирования ЭФК выделяется основное количество фтора: 50—55% от введенного с фосфатным сырьем.

Таблица 8.1. Выделение фтора в газовую фазу в производстве ЭФК (в %)

Стадия	Апатитовый концентрат		Фосфориты Каратау, дигидратный способ, $t=75-80/85-95^{\circ}\text{C}$
	дигидратный способ, $t=75-80^{\circ}\text{C}$	полугидратный способ, $t=90-95^{\circ}\text{C}$	
Экстракция	6—8	12—40	4—6/8—12
Концентрирование	50—58	—	—

Существенно ниже переход фтора в газовую фазу при получении ЭФК из фосфоритов Каратау. Общий выход фтора в газовую фазу на стадии экстракции в зависимости от температуры процесса составляет: при  $75-80^{\circ}\text{C}$  — 4—6%, при  $85-95^{\circ}\text{C}$  — 8—12% (стадия концентрирования ЭФК здесь отсутствует и 70—75% фтора остается в фосфорной кислоте).

В производстве двойного суперфосфата основное количество фтористых соединений выделяется при высоких температурах и содержаниях  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе, т. е. на стадиях сушки и камерного вызревания, а также в реакторах (смесителях).

На рис. 8-1 приведена зависимость равновесного парциального давления  $\text{SiF}_4$  над растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  (2%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) от температуры и концентрации фосфорной кислоты.

Наибольшее количество фтористых соединений переходит в газовую фазу в поточных способах производства двойного суперфосфата, когда осуществляется сушка кислых промежуточных продуктов — пульпы или влажных гранул суперфосфата. При нормированном режиме сушки кислого суперфосфата (температура отходящих газов  $115-130^{\circ}\text{C}$ ) в газовую фазу удаляется 40—60% фтора от введенного с фосфатным сырьем в виде смеси  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  [297].

В табл. 8,2 приведены среднестатистические данные о степени выделения фтористых соединений в газовую фазу для разных способов производства двойного суперфосфата.

Фтористые соединения, выделяющиеся в газовую фазу, улавливают в соответствующих системах абсорбции. Для очистки концентрированных газов используют основную систему абсорбции, очистку разбавленных по фтору газов проводят в системах санитарно-технической абсорбции.

В зависимости от содержания фтористых соединений и их состава отходящие газы подразделяют на три группы: 1) чистые (операционное отделение производства простого суперфосфата, отделение концентрирования производства экстракционной фосфорной кислоты) — утилизируемые газы; 2) с примесями пыли или брызг (отделение сушки двойного суперфосфата, реакционное отделение производства фосфорной кислоты) — газы утилизируются после очистки от примесей; 3) загрязненные пылью, брызгами, парами кислот и другими примесями (операционное отделение производств двойного суперфосфата, аммофоса, сложных удобрений) — не утилизируемые газы. Не утилизируемые газы характеризуются низким содержанием фтора ( $0,1-0,6 \text{ г/м}^3$ ), который

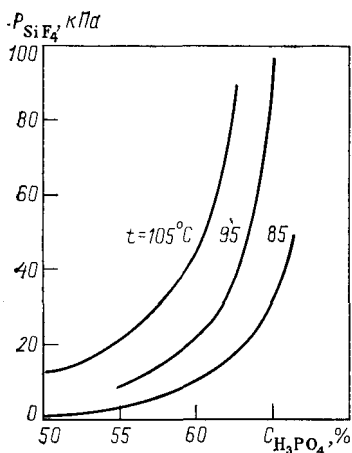


РИС. 8-1. Зависимость парциального давления  $\text{SiF}_4$   $P_{\text{SiF}_4}$  над растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  (2%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) от концентрации фосфорной кислоты  $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  при различных температурах

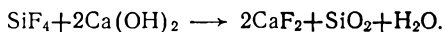
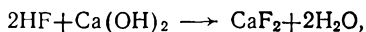
улавливают вместе с другими примесями и пылью водой или щелочными растворами с целью очистки отходящих газов до предельно допустимых концентраций.

Водная абсорбция фтористых соединений практически сводится к поглощению туманообразной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Физические свойства гексафторкремниевой кислоты, степень ее выделения зависят от температуры и концентрации кислоты. Повыше-

ние температуры и концентрации приводит к образованию твердых отложений на внутренних поверхностях оборудования.

Высокая степень абсорбции фтористых соединений достигается при условии промывки газа циркулирующим раствором  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , имеющим ту же температуру, что и газ. Это приводит к предотвращению конденсации воды и образованию тумана.

На стадии санитарной очистки газов от фтористых соединений используют абсорбцию 0,5—3,0%-м гидроксидом кальция (известковым молоком):



**Очистка от аммиака и оксидов азота.** При производстве сложных и азотных удобрений приходится очищать отходящие газы, содержащие также аммиак и оксиды азота. В производстве фосфатов аммония (аммофос), например, в газах, отходящих от грануляционно-сушильных агрегатов, кроме фтористых соединений содержится аммиак. Они переходят в газовую фазу также при упаривании аммофосной пульпы; выделение фтора и аммиака в газовую фазу, правда, в небольших количествах, наблюдается и при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком.

Переход аммиака и фтора в газовую фазу происходит в основном при сушке пульпы влажных гранул аммофоса. При этом значительному разложению подвергается только диаммонийфосфат, отличающийся низкой термической стойкостью. Выход аммиака в газовую фазу существенно преобладает над выходом фтористых соединений. Естественно, при выборе системы очистки отходящих газов необходимо учитывать условия абсорбции как аммиака, так и фтористых соединений.

Таблица 8.2. Баланс фтора для различных способов производства двойного суперфосфата

Статьи баланса	Способ производства			
	поточный с БГС или РС*	многоретурный	камерно-поточный	камерный с использованием апатита
Введено фтора**:				
всего	100	100	100	100
с вторичным фосфатом	37	52,7	72,7	70,5
Выделилось в газовую фазу:	58	43,5	38,8	26,5
в реакторе (камере)	1,0	1,5	5,0	5,0
на складе вызревания	—	—	—	1,0
при гранулировании и сушке	55,0	40,0	31,8	19,0
при нейтрализации и охлаждении	1,0	1,0	1,0	0,5
на других стадиях	1,0	1,0	1,0	1,0

\* БГС — барабанный гранулятор-сушилка; РС — распылительная сушилка.

\*\* В % от введенного количества фтора с ЭФК и фосфатом.

Оксиды азота выделяются в газовую фазу при получении азотной кислоты, нитратов, ЭФК — серноокислотным методом с добавками азотной кислоты, а также при азотнокислотном разложении фосфатов. В газовой фазе оксиды азота присутствуют обычно в виде  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ , причем  $\text{NO}$  не реагирует с водой, поэтому до абсорбции его необходимо окислить по реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Монооксид азота  $\text{NO}$  может также соединяться с диоксидом  $\text{NO}_2$  с образованием  $\text{N}_2\text{O}_3$ , который при абсорбции водой дает азотистую кислоту  $\text{HNO}_2$ . Однако  $\text{N}_2\text{O}_3$  присутствует в газах в заметных количествах лишь при низких температурах и высоких давлениях, поэтому его содержанием обычно пренебрегают.

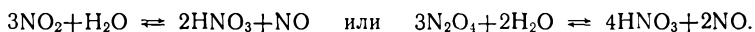
В качестве поглотителя аммиака, как правило, применяют воду (вследствие его высокой растворимости в воде). При поглощении аммиака водой получается аммиачная вода, концентрация которой зависит от содержания аммиака в очищаемых газах и от температуры абсорбции. Аммиачная вода может быть использована непосредственно в качестве целевого продукта, но при этом она должна содержать 20—25%  $\text{NH}_3$ ; при более низкой концентрации ее обычно используют в технологическом процессе.

При необходимости возвращения улавливаемого аммиака в процесс его иногда абсорбируют серной или фосфорной кислотой:



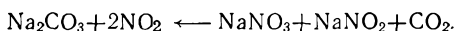
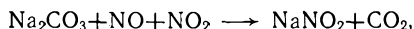
Для концентрирования растворов фосфатов (или сульфатов) аммония с целью их возвращения в производство организуют рециркуляцию орошающих растворов.

Водная абсорбция диоксида азота (или  $N_2O_4$ ) протекает по суммарной реакции



При этом поглощается лишь  $\frac{2}{3}$  введенного с  $NO_2$  азота, остальное количество азота ( $\frac{1}{3}$ ) переходит в  $NO$ , который для дальнейшего поглощения должен быть окислен в газовой фазе. Таким образом, процесс абсорбции оксидов азота можно рассматривать как ряд последовательных стадий окисления и поглощения [301].

Улавливание оксидов азота из отходящих газов проводят также растворами карбоната натрия (соды) или гидроксида натрия (едкого натра), например



Образующиеся растворы обрабатывают азотной кислотой для превращения нитрита натрия в нитрат, а затем путем выпаривания и кристаллизации извлекают из него нитрат натрия.

## 8.2. КОНСТРУКЦИЯ АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ

Эволюция абсорбционной аппаратуры в производстве минеральных удобрений непосредственно связана с общими тенденциями развития технологии — с созданием безотходных или малоотходных систем большой единичной мощности. Увеличение единичных мощностей установок и концентрации производств на промышленных площадках, расположенных, как правило, в густонаселенных регионах страны, требует создания новой, более эффективной абсорбционной аппаратуры, рассчитанной на достаточно глубокую очистку больших объемов отходящих газов.

Если 15—20 лет тому назад количество отходящих газов от одной технологической линии, например простого или двойного суперфосфата, не превышало 30—40 тыс.  $m^3/ч$ , то в настоящее время эксплуатируются мощные установки по производству фосфорных и сложных удобрений (двойной суперфосфат, аммофос, нитроаммофоска и др.), в которых на очистку поступает до 150—200 тыс.  $m^3/ч$  отходящих газов.

Ранее для улавливания фтористых соединений из отходящих газов использовали горизонтальные абсорберы с разбрызгивающими валками и вертикальные полые башни с распыливающими форсунками. В настоящее время их вытеснили более производительные и эффективные форсуночные абсорбе-

РИС. 8-2. Бесфорсуночный абсорбер

Вентури:

1 — корпус; 2 — сепаратор; 3 — циркуляционная труба; 4 — затвор

ры Вентури, которые работают при больших скоростях газа (20—30 м/с и выше).

Газ и жидкость в них поступают прямо-током. Они могут быть с центральным или периферийным вводом жидкости. Рабочий объем абсорберов Вентури состоит из сужающейся части (конфузора), узкой горловины и расширяющейся части (диффузора). При периферийном вводе орошающую жидкость подают в горловину через форсунки (сопла), расположенные по ее окружности. Газожидкостная смесь поступает сначала в диффузор, где ее скорость постепенно снижается, далее — в сепарационное устройство, отделяющее жидкость от газа.

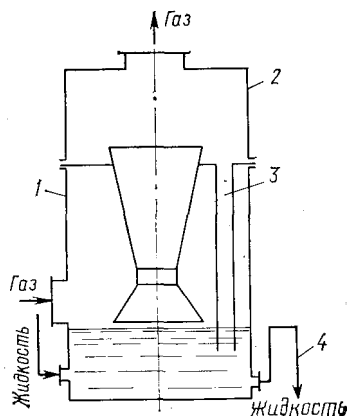
Абсорберы Вентури могут быть и бесфорсуночными (рис. 8-2), их сопротивление составляет 1,2—1,5 кПа (120—150 мм вод. ст.), степень улавливания фтора — 75—85%.

Абсорбционные установки включают несколько ступеней абсорберов Вентури с сепарационными камерами и занимают значительную площадь. Кроме того, одним из их недостатков является необходимость использования насосов для подачи больших количеств орошающей жидкости, например гексафторкремниевой кислоты, обладающей высокой коррозионной активностью.

Другой разновидностью скоростных распыливающих абсорберов типа трубы Вентури являются аэромиксы, для которых не требуются насосы для перекачивания орошающей жидкости (рис. 8-3). Эти аппараты используют на нескольких отечественных технологических линиях производства двойного суперфосфата, а также в ряде других производств при количествах отходящих газов до 50 тыс. м<sup>3</sup>/ч.

В аэромиксе газ движется снизу вверх; орошающую жидкость тангенциально вводят в зоне горловины. Скорость газового потока составляет 25—40 м/с, сопротивление абсорбера не превышает 1,4—1,6 кПа, степень улавливания фтористых соединений достигает 80%. Выходящий из диффузора газожидкостный поток поступает в брызгоуловитель и далее в сепаратор, в котором скорость потока снижается до 1,4—2,0 м/с. При этой скорости достаточно полно происходит отделение жидкости от газа. Орошающая жидкость собирается в нижней части сепаратора. Через сливной штуцер ее направляют в сборник и на орошение абсорбера или выводят из системы. Расход орошающей жидкости в аэромиксе обычно составляет 3—5 дм<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> газа.

Для очистки больших количеств отходящих газов (100 тыс. м<sup>3</sup>/ч и более от одной технологической линии) до предельно допустимых концентраций по содержанию фтора (5—10 мг/м<sup>3</sup>) используют более интенсивные и эффективные абсорбционные аппараты: абсорберы с подвижной (например, кольцевой) насадкой и скоростные пенные абсорберы [302, 303].



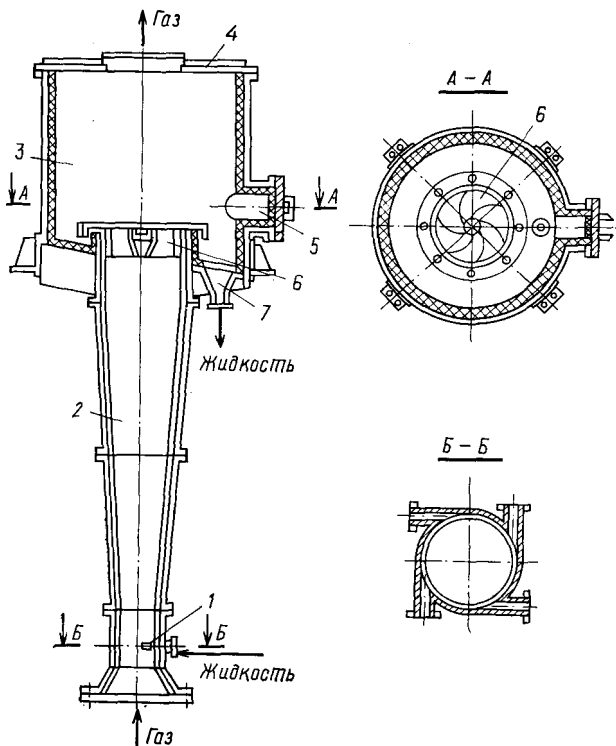


РИС. 8-3. Абсорбер типа трубы Вентури (аэромикс):

1 — горловина; 2 — диффузор; 3 — сепаратор; 4 — крышка сепаратора; 5, 7 — сливные штуцера; 6 — брызгоотделитель

Абсорбер с подвижной (кольцевой) насадкой (АПКН) [302] представляет собой цилиндрический аппарат, разделенный на три камеры (рис. 8-4, а).

Газ поступает в нижнюю камеру, в которой равномерно распределяется по сечению. Нижнюю и среднюю камеры разделяет опорно-распределительная решетка с живым сечением около 50%, на которой расположен слой кольцевой насадки. Для изготовления колец насадки используют различные полимерные материалы, стойкие в орошающей жидкости (полипропилен, пенопласт и др.). Неподвижный слой насадки составляет 0,15—0,20 м. Насадка псевдоожижается в объеме средней камеры при скорости газа примерно 4—5 м/с. Для предотвращения уноса насадки средняя камера отделена от верхней ограничительной решеткой с живым сечением 80—85%.

Орошающая жидкость и газ поступают в аппарат противотоком и взаимодействуют в объеме средней камеры, где развивается большая поверхность контактирования. Затем газ поступает в верхнюю камеру с сепаратором, откуда его направляют либо в атмосферу, либо на следующую ступень очистки. Жидкость через штуцер выводит из нижней части аппарата. Скорость газа в рабочей камере аппарата изменяется в пределах от 4,5 до 11,0 м/с, плотность орошения абсорбера поддерживается в пределах 50—70 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).



Аппарат АПКН выполняют часто в виде многоступенчатой колонны (2—3 ступени очистки) с самостоятельными циклами орошения. Эти аппараты обеспечивают достаточно высокую эффективность абсорбции и при работе без насадки; для этого необходимо увеличить кратность циркуляции жидкости и обеспечить высокую плотность орошения (создать пенный слой). Степень улавливания соединений фтора в АПКН достигает 98—99%.

Абсорбер пенный скоростной (АПС) [303] представляет собой цилиндрический корпус, в котором установлена цилиндрическая перегородка с переливными трубами и контактным патрубком, снабженным центробежным завихрителем (рис. 8-4, б).

Газ поступает в нижнюю (газораспределительную) камеру абсорбера, а жидкость из кольцевой камеры по переливным трубам стекает под нижний срез контактного патрубка и увлекается восходящим потоком газа.

Газожидкостная смесь, образованная в контактном патрубке, представляет собой пенный слой. Отделение газа от жидкости осуществляется в центробежном завихрителе, в котором жидкость тангенциальным потоком отбрасывается к внутренней стенке сепарационной камеры и стекает вниз, а газ направляют на следующую ступень очистки или выбрасывают в атмосферу.

Плотность орошения в контактном патрубке поддерживают в пределах  $150\text{--}250\text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ . Аппарат АПС может работать без циркуляционного насоса и с небольшим количеством подаваемой на подпитку свежей жидкости, так как в нем достигается интенсивная внутренняя циркуляция раствора.

По аналогии с аппаратом АПКН аппарат АПС часто представляет собой многоступенчатый абсорбер. Скорость газа в сечении контактного патрубка может изменяться в широких пределах (14—25 м/с). Сопротивление односту-

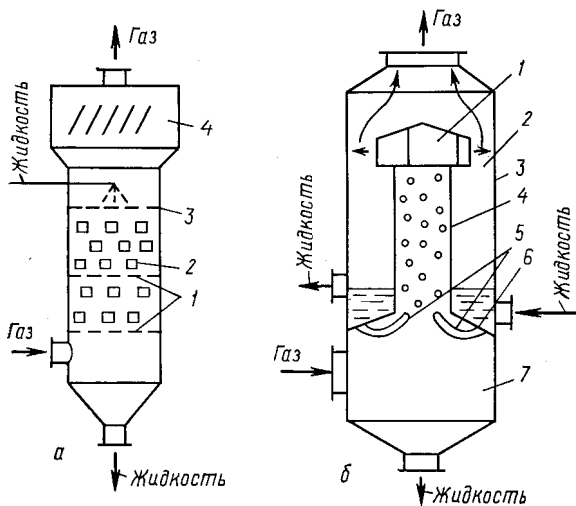


РИС. 8-4. Абсорберы:

а — с подвижной кольцевой насадкой (АПКН): 1 — опорно-распределительная решетка; 2 — кольцевая насадка; 3 — ограничительная решетка; 4 — брызгоуловитель; б — пенный скоростной (АПС): 1 — центробежный завихритель; 2 — кольцевая камера; 3 — корпус; 4 — контактный патрубок; 5 — переливные трубы; 6 — коническая перегородка; 7 — нижняя камера

пенчатого аппарата АПС составляет 1,25—1,55 кПа, степень улавливания соединений фтора в установках с АПС достигает 98—99%.

В отличие от аппаратов АПС, в которых создается динамичный пенный слой газожидкостного потока, циркулирующего в контактном патрубке, большое распространение на практике получили пенные аппараты со стабилизированным слоем пены (ПАСС) [304]. Конструкции пенных аппаратов типов ПА и ПАСС обеспечивают их работу как с перекрестным током газа и жидкости (при отводе жидкости с решетки через переливные устройства), так и с противотоком газа и жидкости (при протекании всей жидкости через отверстия решеток).

Основным конструктивным элементом пенного аппарата является решетка, которая вместе с находящимся на ней пенным слоем называется полкой [305]. По числу полок различают одно- и многополочные пенные аппараты, а по способу отвода жидкости с решетки — аппараты с переливными устройствами и противоточные.

Пенный аппарат с переливными устройствами (рис. 8-5) представляет собой вертикальный корпус, в котором расположена одна или несколько горизонтальных решеток (перфорированный лист с равномерно расположенными отверстиями круглой или щелевидной формы). Свободное сечение решетки в зависимости от заданного режима работы аппарата и конфигурации отверстий выбирают в пределах 10—40%.

Над решеткой создается пенный газожидкостный слой, в котором газ движется снизу вверх, а жидкость — по горизонтали вдоль решетки. В пенном аппарате такого типа не исключена вероятность провала жидкости через отверстия решетки и уноса брызг с потоком газа.

Пенные аппараты с противотоком газа и жидкости характерны тем, что в них отсутствуют переливы, и вся жидкость, поступающая на решетку, про-

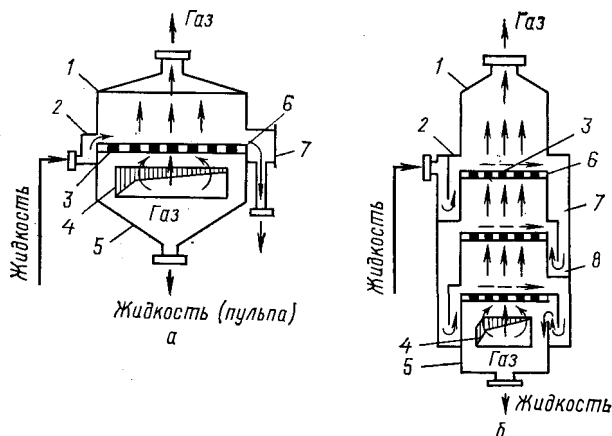


РИС. 8-5. Однополочный (а) и многополочный (б) пенные абсорберы:

1 — корпус; 2 — приемная коробка; 3 — решетка; 4 — диффузор для ввода газа; 5 — бункер (днище); 6 — порог; 7 — сливная коробка; 8 — гидравлический затвор

РИС. 8-6.

Интенсифицированный пенный аппарат:

*a* — с одним стабилизатором (ПАСС-1); *б* — с двумя

стабилизаторами (ПАСС-2);

1 — корпус; 2 — рабочая

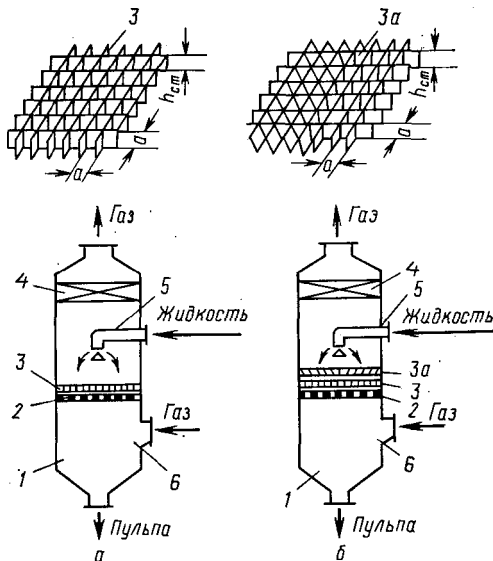
противоточная решетка;

3 — стабилизатор пены;

3а — дополнительный стабилизатор;

4 — брызгоуловитель; 5 — устройство

для орошения; 6 — диффузор



текает через отверстия решетки. При этом высота пенного слоя регулируется только гидродинамическими факторами (скоростью газа и плотностью орошения жидкостью) и геометрическими характеристиками решетки. Схемы конструкций таких аппаратов показаны на рис. 8-6.

В аппаратах типа ПАСС применяют два вида решеток:

дырчатые и щелевые. Одним из резервов интенсификации пенных аппаратов считают [9] увеличение диаметра отверстий решетки. В пенных аппаратах с крупнодырчатыми решетками взаимодействие фаз имеет отличительные особенности. С повышением скорости газа возникает вторичное пенообразование за счет развитого вихревого взаимодействия фаз уже в самом отверстии.

Пенный аппарат со стабилизатором слоя имеет вертикальный корпус, в котором установлена горизонтальная решетка противоточного типа. На решетке размещен стабилизатор пены, представляющий собой ячеистую решетку из вертикально расположенных пластин. Газ поступает в подрешеточное пространство, проходит решетку, на которой за счет взаимодействия газа с орошающей жидкостью создается пенный слой. Очищенный газ пропускают через брызгоуловитель и удаляют из аппарата через верхний штуцер. Жидкость протекает через отверстия решетки и выходит из аппарата через сливной штуцер.

В аппаратах пенного типа развивается большая поверхность контакта фаз, приходящаяся на единицу площади решетки. Особенно это проявляется при повышенных скоростях газа (более 3 м/с для аппаратов ПАСС) для наиболее интенсивных крупнодырчатых решеток. Поверхность контакта фаз на единицу площади решеток  $A$  (м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>) предлагают [305] определять по следующим формулам:

для мелкодырчатой решетки

$$A = 496 v_r^{0,15} L^{0,4} S^{-2,15} d_0^{0,14} \rho_{ж}^{-1}, \quad (8.1)$$

для трубчатой решетки

$$A = 809 v_r^{0,15} L^{0,45} S^{-2,4} d_{тр}^{-0,1} \rho_{ж}^{-1,25}, \quad (8.2)$$

для крупнодырчатой решетки

$$A = 19,6 \cdot 10^3 v_r^{1,35} L^{0,5} S^{-2,47} d_3^{0,8} \rho_{ж}^{-1,25}, \quad (8.3)$$

где  $v_r$  — скорость газа в полном сечении аппарата, м/с;  $L$  — плотность орошения, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч);  $S$  — свободное сечение решетки, %;  $d_0$ ,  $d_{тр}$ ,  $d_3$  — диаметр от-

верстий в решетке, диаметр труб решетки и эквивалентный диаметр отверстий в решетке, м;  $\rho_{ж}$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

Абсорбцию фторсодержащих газов с малой концентрацией фтора (до 1 г/м<sup>3</sup>), как правило, ведут водой или раствором гексафторкремниевой кислоты концентрацией менее 1% H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Применение для этой цели аппаратов типа абсорберов прямооточных скоростных (АПС) или пенных аппаратов со стабилизированным слоем (ПАСС) обеспечивает высокую степень очистки газов и эффективность абсорбции (96,0—99,5%).

При этом следует иметь в виду, что при высокой степени очистки фтористых газов интенсивные аппараты типа АПС обеспечивают более надежную их эксплуатацию; они не подвержены зарастанию и образованию отложений кремнефторидов. К недостаткам аппаратов ПАСС относятся повышенный брызгоунос и большая вероятность зарастания рабочих поверхностей кремнефторидами.

При сравнении абсорбции аммиака водой в обычных абсорбционных аппаратах и интенсивных аппаратах (АПС и ПАСС) также отмечается повышение надежности работы последних и некоторое повышение степени абсорбции в них. Сравнение процессов абсорбции аммиака с использованием различных абсорбентов свидетельствует о большой эффективности очистки растворами фосфорной кислоты и фосфатов аммония. В аппаратах АПС и ПАСС степень абсорбции аммиака при использовании растворов фосфатов аммония достигает 98—99% при рН пульпы 1,4.

При очистке отходящих газов, наряду с аммиаком содержащих фтористые соединения, эффективность абсорбции которых при уменьшении рН снижается, необходимо использовать растворы фосфатов аммония с рН от 3 до 5. При этом в аппаратах АПС и ПАСС обеспечиваются приемлемые степени абсорбции по аммиаку (80—90%) и по фтористым соединениям (70—80%).

### 8.3. ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ

Гидравлическое сопротивление ( $P$  везде в Па) одной ступени тарельчатых аппаратов в общем случае определяют как сумму составляющих:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{сух}} + \Delta P_{\sigma} + \Delta P_{г-ж}, \quad (8.4)$$

где  $\Delta P_{\text{сух}}$  — сопротивление сухой тарелки;  $\Delta P_{\sigma}$  — сопротивление, вызываемое силами поверхностного натяжения;  $\Delta P_{г-ж}$  — сопротивление газожидкостного слоя на тарелке.

Однако, как показывает практика расчетов сопротивления аппаратов в условиях рабочих режимов контактных устройств, величина  $\Delta P_{\sigma}$  не оказывает существенного влияния на полное сопротивление орошаемой тарелки. С учетом этого сопротивление тарелки можно определить как

$$\Delta P = \Delta P_{\text{сух}} + \Delta P_{\text{г-ж}}. \quad (8.5)$$

Сопротивление сухой тарелки обычно рассматривают как потерю напора на преодоление трения газа о стенки контактного устройства:

$$\Delta P_{\text{сух}} = \xi (v_{\text{г}}^2 / 2g) \rho_{\text{г}}, \quad (8.6)$$

где  $\xi$  — коэффициент сопротивления сухой тарелки;  $v_{\text{г}}$  — скорость газа в отверстиях тарелки, м/с;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\rho_{\text{г}}$  — плотность газа, кг/м<sup>3</sup>.

Расчет  $\Delta P_{\text{г-ж}}$  в бесфорсуночных трубах Вентури, как правило, базируется на эмпирических критериальных зависимостях. В частности, для трубы Вентури с горловиной диаметром  $d_{\text{г}} = 20$  мм и углом конусности диффузора  $\alpha_{\text{д}} = 8^\circ$  получены следующие уравнения [306]:

при равномерном режиме

$$\Delta P_{\text{г-ж}} = 0,008 v_{\text{г}}^{2,2} (L/G)^{1,1} L, \quad (8.7)$$

при пульсирующем режиме

$$\Delta P_{\text{г-ж}} = v_{\text{г}}^{1,03} (L/G)^{0,55}, \quad (8.8)$$

где  $v_{\text{г}}$  — скорость газа в горловине трубы Вентури, м/с;  $L/G$  — удельный расход жидкости, дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

В общем случае для расчета  $\Delta P$  в инжекционных контактных устройствах необходимо также учитывать сопротивление, возникающее в результате трения потоков газа и жидкости:

$$\Delta P = \xi [v_{\text{у}} / (2g G_{\text{в}})] (B L v_{\text{ж}} + G_{\text{в}} v_{\text{г}}), \quad (8.9)$$

где  $v_{\text{у}}$  — скорость газа в контактном зазоре, м/с;  $G_{\text{в}}$  — объемный расход газа, м<sup>3</sup>/ч;  $B = v_{\text{у,ж}} / v_{\text{у}}$  ( $v_{\text{у,ж}}$  — скорость жидкости в контактном зазоре, м/с);  $L_{\text{в}}$  — объемный расход жидкости, м<sup>3</sup>/ч.

Сопротивление сухой секционной прямоточной контактной тарелки  $\Delta P_{\text{сух}}$  предложено определить по следующей формуле [307]:

$$Eu_{\text{сух}} = \Delta P_{\text{сух}} / (\rho_{\text{г}} v_{\text{к.з}}) = 4,26 (d_{\text{щ}} / d_{\text{к.з}})^{-1,32} f^{0,25}, \quad (8.10)$$

где  $d_{\text{щ}}$  — эквивалентный диаметр щели для прохода газового потока, м;  $d_{\text{к.з}}$  — эквивалентный диаметр контактного зазора, м;  $f$  — доля свободного сечения контактных зазоров от полного сечения колонны, %.

Для этой же тарелки  $\Delta P_{\text{г-ж}}$  при равномерном режиме определяют как

$$Eu = 0,955 (La/G)^{0,8}, \quad (8.11)$$

где  $a$  — число секций тарелки.

Сопротивление газожидкостного слоя контактного устройства с высокой плотностью орошения рекомендуется определять [308] как

$$\Delta P_{\text{г-ж}} = 2,2 G^{0,65} L^{1,45} H^{0,36} d_{\text{отв}}^{0,75} f^{-1,95}, \quad (8.12)$$

где  $G$  — объемная скорость газа, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с);  $L$  — плотность орошения, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с);  $H$  — длина контактной трубки, м;  $d_{\text{отв}}$  — диаметр отверстий, м;  $f$  — сечение контактной трубки, % (к сечению колонны).

Полное гидравлическое сопротивление бесфорсуночного абсорбера Вентури предложено [302] определять как сумму следующих составных частей:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{тр}} + \Delta P_{\text{уск}} + \Delta P_{\text{под}}. \quad (8.13)$$

Потерями давления за счет ускорения газожидкостного потока в трубе ( $\Delta P_{\text{уск}}$ ) обычно пренебрегают, так как они не зависят от размера трубы и не превышают долей процента от общего  $\Delta P$ .

Потери давления за счет подъема газожидкостного потока  $\Delta P_{\text{под}}$  для труб Вентури обычно составляют 1—2% от общих потерь и определяются равенством [309]

$$\Delta P_{\text{под}} = (1 + L/G) \rho_r g H, \quad (8.14)$$

где  $H$  — высота трубы, м.

Общие потери давления в трубе Вентури с учетом (8.14) составляют

$$\Delta P = (a + b d_r) (L/G)^{p+n d_r} + (1 + L/G) \rho_r g H, \quad (8.15)$$

где  $a, b, p, n$  — постоянные коэффициенты;  $d_r$  — диаметр горловины трубы Вентури, м.

Первый член уравнения (8.15) характеризует потери давления на преодоление сопротивления трубы, трение потоков.

Аналогичный подход к определению суммарных потерь давления на трение в трубе, трение между фазами ( $\Delta P_{\text{пот}}$ ) предлагается в работе [310]:

$$\Delta P_{\text{пот}} = \Delta P - \Delta P_{\text{под}}. \quad (8.16)$$

Предложены следующие выражения для определения  $\Delta P_{\text{пот}}$  в бесфорсуночном абсорбере Вентури:

$$\Delta P_{\text{пот}} = 46,5 v_r^{1,11} d_r^{0,4} (L/G)^{0,65} d_r^{0,16} \quad (8.17)$$

$$\Delta P_{\text{пот}} = (840 d_r^{1,74} - 0,6) v_r^{0,54} d_r^{-0,33} (L/G) d_r^{1/(1,73 d_r^{-0,0107})}. \quad (8.18)$$

Некоторые авторы [311] считают, что часть общего перепада давления затрачивается на диспергирование жидкости ( $h_{\text{дисп}}$ ), и предлагают следующую зависимость для определения общего сопротивления бесфорсуночных абсорберов Вентури:

$$\Delta P = [\xi (\gamma + l) v_r^2 / (2g)] + (\gamma + l) H + h_{\text{дисп}}, \quad (8.19)$$

где  $\gamma$  — удельный расход газа, кг/м<sup>3</sup>;  $l$  — удельный расход жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $v_r$  — скорость газа в горловине, м/с.

В уравнении (8.16) первый член определяет потери энергии на преодоление сопротивления трубы, второй — на подъем газожидкостного потока. Для расчета  $h_{\text{дисп}}$  рекомендуется следующая формула:

$$h_{\text{дисп}} = 1,8 v_r^{1,08} / 0,63. \quad (8.20)$$

Иной подход к расчету гидравлического сопротивления контактных устройств предложен авторами [312], которые считают, что вследствие принципиального отличия условий прохождения газа и двухфазного потока через контактное устройство некорректно выражать его общее сопротивление через сумму составляющих [см. уравнение (8.19)]. Для расчета общего сопротивления инжекционной тарелки с трубами Вентури ими [312] предложена следующая зависимость:

$$\Delta P = \xi_{\text{ор}} [\rho_r / (2g)] v^2, \quad (8.21)$$

где  $\xi_{\text{ор}}$  — коэффициент сопротивления орошаемой тарелки

$$\xi_{\text{ор}} = 3,3 \left[ (Q_{\text{ж}} / Q_{\text{г}}) \sqrt{\rho_{\text{г}} / \rho_{\text{ж}}} \right]^{0,46}$$

( $Q_{\text{ж}}$ ,  $Q_{\text{г}}$  — расходы жидкости и газа в контактном патрубке, м<sup>3</sup>/с).

В зависимости от нагрузок по газу и жидкости и диаметра сопла общее сопротивление орошаемой тарелки с трубами Вентури описывается следующим уравнением:

$$\Delta P = 3720 L^2 d_c^{-4} (L/G)^{-1,54}, \quad (8.22)$$

где  $d_c$  — диаметр сопла, м;  $L$ ,  $G$  — нагрузки по жидкости и газу, кг/ч.

Полное сопротивление ударно-распылительных тарелок определяется следующим образом:

$$\Delta P = 0,416 \cdot 10^{-6} v_0 d^{-4} h^{-2,31} L^{0,18}, \quad (8.23)$$

где  $v_0$  — скорость в патрубке, м/с;  $d$  — диаметр патрубка, м;  $h$  — высота патрубка, м;  $L$  — плотность орошения,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Для расчета полного сопротивления проточных скоростных аппаратов пенного типа (АПС) пользуются уравнением (8.21) с учетом уточнения истинной скорости газа ( $v_3$ ), плотности газожидкостной смеси ( $\rho_{г-ж}$ ) и коэффициента сопротивления орошаемого аппарата  $\xi_{ор}$  [303]:

$$v_3 = v_0 S / (S - q/H), \quad (8.24)$$

где  $v_0$  — скорость газа на полное сечение контактного патрубка, м/с;  $S$  — сечение контактного патрубка,  $\text{м}^2$ ;  $q$  — запас жидкости,  $\text{м}^3$ ;  $H$  — высота контактного патрубка, м;

$$\rho_{г-ж} = 9514 v^{-0,78} L^{0,92} H^{0,26}, \quad (8.25)$$

$$\xi_{ор} = 0,023 L^{-0,58} H^{0,24}. \quad (8.26)$$

Гидравлическое сопротивление пенных аппаратов типа ПАСС определяют как сумму следующих составляющих:

$$\Delta P = \Delta P_{сyx} + \Delta P_{cl} + \Delta P_o + \Delta P_a, \quad (8.27)$$

где  $\Delta P_{cl}$  — сопротивление слоя пены;  $\Delta P_o$  — сопротивление на преодоление сил поверхностного натяжения;  $\Delta P_a$  — сопротивление корпуса аппарата.

Для инженерных расчетов при площади свободного сечения решетки  $S \geq 0,18 \text{ м}^2/\text{м}^2$  величину  $\Delta P_{сyx}$  можно определить [305] как

$$\Delta P_{сyx} = \xi_r \rho_r v_r^2 / 2gS^2, \quad (8.28)$$

где  $\xi_r$  — коэффициент местного сопротивления сухой решетки.

Гидравлическое сопротивление газожидкостного слоя пены  $\Delta P_{cl}$  может быть определено по следующим формулам:

для мелкодырчатой решетки

$$\Delta P_{cl} = 4,38 H_n \rho_{ж} v_r^{-0,5}, \quad (8.29)$$

для трубчатой решетки

$$\Delta P_{cl} = 4,1 H_n \rho_{ж} v_r^{-0,5}, \quad (8.30)$$

для крупнодырчатой решетки

$$\Delta P_{cl} = 3,97 H_n \rho_{ж} v_r^{-0,5}. \quad (8.31)$$

Потери давления на преодоление сил поверхностного натяжения жидкости рекомендуется определять [305]:

для дырчатой решетки

$$\Delta P_o = 4\sigma/d_o, \quad (8.32)$$

для трубчатой решетки

$$\Delta P_o = 2\sigma/b_{щ}, \quad (8.33)$$

где  $b_{щ}$  — ширина щели.



Как правило, величина сопротивления  $\Delta P_\sigma$  невелика.  
Сопротивление корпуса аппарата

$$\Delta P_a = \xi_a v_r^2 \rho_r / 2, \quad (8.34)$$

где  $\xi_a$  — коэффициент местного сопротивления аппарата (без контактной ступени).

Общее гидравлическое сопротивление орошаемых аппаратов ПАСС с противоточными крупнодырчатыми решетками при  $S \geq 0,18 \text{ м}^2/\text{м}^2$  можно рассчитывать [9] как

$$\Delta P = (\xi_p \rho_r v_r^2 / 2gS^2) + 3,97 H_p \rho_{ж} v_r^{-0,5} + (\xi_a v_r^2 \rho_r / 2). \quad (8.35)$$

По величине гидравлического сопротивления абсорбционных аппаратов можно судить не только о затратах энергии, но и об интенсивности процесса, так как основные потери давления в аппарате затрачиваются на формирование поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Так, в промышленных аппаратах ПАСС  $\Delta P_{\text{сум}}$  обычно колеблется от 100 до 200 Па, а  $\Delta P_{\text{сл}}$  — от 200 до 1500 Па.

## 8.4. МАССОПЕРЕДАЧА В АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТАХ

Процессы массопередачи при абсорбции газов часто сочетаются с химическим взаимодействием компонентов жидкой и газовой фаз. При этом для оценки общей скорости процесса необходимо учитывать реакции. Общая скорость процессов физической абсорбции или абсорбции, сопровождающейся очень быстрой химической реакцией, определяется скоростью диффузии компонентов в газовой и жидкой фазах. Такие процессы весьма интенсивно протекают в сильно турбулизированных газожидкостных потоках, создаваемых в трубах Вентури и аппаратах с пенным слоем (АПС или ПАСС).

При оценке эффективности абсорберов пользуются коэффициентами массопередачи (объемными и поверхностными) или числом **единиц переноса**.

Объемный коэффициент массопередачи относят к единице объема слоя или единице объема аппарата  $K_V$ . Поверхностный коэффициент массопередачи относят к единице площади решетки или единице поверхности контакта фаз  $K_S$ .

Взаимосвязь числа единиц переноса, отнесенных к концентрациям газа  $N_{0,г}$  или жидкости  $N_{0,ж}$  и коэффициентов массопередачи выражается следующими уравнениями:

$$N_{0,г} = K_V v H_{\text{сл}} / 3600 v_r = K_{VS} / 3600 v_r = K_V a / 3600 v_r, \quad (8.36)$$

$$N_{0,ж} = K_{жV} H_{\text{сл}} / L = K_{жS} / L = K_{жа} / L, \quad (8.37)$$

где  $v_r$  — скорость газа, рассчитанная на полное сечение аппарата, м/с;  $a$  — поверхность контакта фаз,  $\text{м}^2$ ;  $L$  — плотность орошения (приведенная скорость жидкости),  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

При поглощении аммиака из аммиачно-воздушной смеси водой получены следующие зависимости для коэффициента массопередачи, отнесенного к сечению горловины трубы Вентури [313]:

$$\text{при } q < 5 \text{ дм}^3/\text{м}^3 \quad K_r F / S_{\text{тр}} = 10,8 v_r^{1,11} q^{0,23}, \quad (8.38)$$

$$\text{при } q > 6 \text{ дм}^3/\text{м}^3 \quad K_r F / S_{\text{тр}} = 3,4 v_r^{1,41} q^{0,45}, \quad (8.39)$$

где  $K_r F$  — в кмоль/(м<sup>2</sup>·ч·МПа);  $v_r$  — скорость газа, м/с;  $q$  — удельное орошение, дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> газа.

Влияние объема трубы Вентури на коэффициенты массопередачи (в ч<sup>-1</sup>) учитывается в следующих уравнениях [314]:

для пульсирующего режима

$$K_v = 6 \cdot 10^{-3} V_{\text{тр}}^{-0,28} v_r^{1,2} q^{0,2}, \quad (8.40)$$

для равномерного режима

$$K_v = 0,43 \cdot 10^{-3} V_{\text{тр}}^{-0,5} v_r^{1,2} q^{0,5}, \quad (8.41)$$

где  $V_{\text{тр}}$  — объем трубы, м<sup>3</sup>;  $q$  — линейная плотность орошения, см<sup>3</sup>/(см·с).

В абсорберах Вентури массообмен происходит с разной интенсивностью в различных зонах. Многочисленными исследованиями установлено, что интенсивность массообмена резко падает по мере удаления от места ввода жидкости; в основном массообмен происходит в момент диспергирования жидкости.

Предложено общий процесс массообмена в трубе Вентури разделить на составляющие:

$$N_{0,r} = N_0 + \varphi(V_{\text{тр}}), \quad (8.42)$$

где  $N_{0,r}$  — число единиц переноса в газовой фазе;  $N_0$  — доля массообмена в момент дробления жидкости;  $\varphi(V_{\text{тр}})$  — доля массообмена в объеме трубы.

При исследовании массоотдачи в газовой фазе для бесфорсуночных абсорберов Вентури были получены следующие уравнения [аналогичные уравнению (8.42)] для определения числа единиц переноса:

для пульсирующего режима:

$$N_{0,r} = (0,98 + 3,33 V_{\text{аб}}^{0,55}) (L/G)^{0,29}, \quad (8.43)$$

для равномерного режима:

$$N_{0,r} = (0,39 + 0,01 v_r + 3,82 V_{\text{аб}}^{0,53}) (L/G)^{0,39 + 0,0002 v_r}, \quad (8.44)$$

где  $V_{\text{аб}}$  — рабочий объем абсорбера, м<sup>3</sup>;  $L/G$  — удельное орошение, кг/кг;  $v_r$  — массовая скорость в горловине трубы Вентури, кг/(м<sup>2</sup>·с).

При этом было показано, что на долю массообмена в момент диспергирования жидкости, выражаемого составляющей  $N_0$ , приходится 90%. С увеличением масштаба аппарата доля эффекта  $N_0$  падает и снижается средняя интенсивность массообмена.

Для прямоточного контактного устройства, представляющего собой перфорированный патрубок с верхним отражателем, отмечается [308] снижение объемного коэффициента массопередачи с увеличением длины контактной трубки. Это объясняется снижением активности объема по мере удаления его от зоны образования двухфазного потока.

Выражение для определения коэффициента массопередачи имеет вид:

$$K_{\text{ж}} a = 1124 G^{0,65} L^{1,1} H^{-2,5} f^{1,9}, \quad (8.45)$$

где  $K_{жа}$  — поверхностный коэффициент массопередачи, приведенный к единице поверхности контакта фаз, м/ч;  $G$  — объемная скорость газа,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $L$  — плотность орошения, отнесенная к сечению аппарата,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $H$  — длина контактной трубки, м;  $f$  — сечение контактного патрубка,  $\text{м}^2$ .

Исследования массоотдачи в газовой фазе для контактного устройства аппарата АПС [303] также подтвердили данные о наибольшей интенсивности массообмена в момент диспергирования жидкости. Опытные данные по массоотдаче (в  $\text{с}^{-1}$ ) в газовой фазе были описаны следующим уравнением:

$$\beta_{гв} = 13,1 v_r^{0,62} L^{0,43} H^{-0,3}, \quad (8.46)$$

где  $v_r$  — скорость газа в контактном патрубке, м/с;  $L$  — плотность орошения,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $H$  — высота контактного патрубка, м.

Поэтому для повышения эффективности использования объема контактного устройства и рационального использования потерь давления в аппарате более предпочтительно работать при небольшой высоте контактного патрубка ( $H = 0,5—1,0$  м).

Основное влияние на объемные коэффициенты массоотдачи для прямоточных скоростных аппаратов оказывает расход жидкой фазы (увеличение скорости газа лишь в небольшой степени влияет на повышение интенсивности массоотдачи).

Для коэффициента массоотдачи (в  $\text{с}^{-1}$ ) в жидкой фазе получено следующее уравнение [303]:

$$\beta_{жв} = 0,457 v_r^{0,25} L^{0,86} H^{-0,78}. \quad (8.47)$$

Результаты исследований массопередачи при различных условиях в пенных аппаратах, а также расчетные уравнения для их проектирования приведены в работах [304, 305].

Для расчета коэффициента массопередачи  $K_s$  при абсорбции хорошо растворимых газов из разбавленных воздухом газовых смесей рекомендуется следующая зависимость:

$$K_s/v_r = b_1 \sqrt[3]{H}. \quad (8.48)$$

где  $b_1 = 2,2—2,5$ .

В частности, при абсорбции аммиака

$$K_s = 2,43 v_r H^{0,33}. \quad (8.49)$$

Здесь  $K_s$  — коэффициент массопередачи, отнесенный к единице площади решетки, м/с;  $H$  — высота слоя пены, м.

Результаты исследований абсорбции газов в пенных аппаратах свидетельствуют о том, что коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах при использовании крупнодырчатых тарелок в 2 раза выше, чем в случае применения решеток с обычной перфорацией ( $d_0 \approx 5$  мм).

## 8.5. СПОСОБЫ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ И АППАРАТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАПЫЛЕННЫХ ГАЗОВ

К особенностям состава отходящих газов в производствах минеральных удобрений относится их запыленность, иногда весьма значительная. Осаждение пыли в коммуникациях и на поверхностях технологической аппаратуры приводит к образо-

ванию плотных осадков, что нарушает нормальную эксплуатацию установок. Кроме того, пылеунос — это прямые потери сырья и готовой продукции.

Для очистки запыленных газов используют различные аппараты [315, 316]: 1) сухие, или механические пылеуловители, в которых взвешенные частицы отделяются от газов за счет сил тяжести, инерции или центробежных (пылеосадительные камеры, циклоны и т. п.); 2) мокрые пылеуловители, в которых частицы пыли отделяются от газов путем промывки их жидкостью (промывные камеры, полые форсуночные скрубберы, механические скрубберы, барботажные и пенные пылеуловители, скрубберы Дойля, трубы Вентури и т. п.); 3) фильтры-пылеуловители (волоконистые, тканевые, зернистые); 4) электрофильтры, в которых взвешенные частицы отделяются от газов под действием электрических сил.

Приведенная классификация пылеуловителей достаточно условна, так как для очистки запыленных газов на практике часто применяют комбинированные аппараты, сочетающие в себе два или несколько принципов пылеулавливания. Ниже рассмотрены некоторые характеристики наиболее часто применяемых аппаратов.

Пылеосадительные и пылеотстойные камеры применяют для грубой очистки сильно запыленных газов (концентрация твердых частиц в газе до 100—400 г/м<sup>3</sup>). В этих аппаратах улавливаются частицы размером более 50 мкм, поэтому их используют для предварительной очистки до проведения основной очистки в более эффективных аппаратах.

Сухие циклоны широко используют для санитарно-технической и технологической очистки газов. Они отличаются надежностью и сравнительно высокой эффективностью очистки при относительно низком гидравлическом сопротивлении. Для нормальной эксплуатации циклонов необходимо обеспечить их герметичность и своевременное удаление из циклона уловленной пыли. Различают циклоны нескольких типов: одиночные, батарейные, мультициклоны. В производстве минеральных удобрений наибольшее распространение получили циклоны конструкции НИИОгаза [317].

Надежными в эксплуатации зарекомендовали себя циклоны большого диаметра и батарей, составленные из них. Если такие циклоны применяют для улавливания пыли, обладающей повышенной склонностью к адгезии, то их внутреннюю поверхность покрывают антиадгезионными пленкой или футеровкой. Эффективность работы циклона прямо пропорциональна скорости газа в нем и обратно пропорциональна его диаметру. С учетом этих особенностей предложено много конструкций мультициклонов, состоящих из большого числа параллельно включенных маленьких циклонов (диаметр каждого элемента не превышает 280 мм), объединенных в одном корпусе и имеющих общий подвод и отвод газа и общий бункер. Однако при большом числе элементов в одном аппарате проявляются следующие недостатки мультициклонов: неравномерность распределения газового и пылевого потоков по элементам; частые

**Таблица 8.3.** Сравнение эффективности (в %) пылеулавливающих аппаратов различных типов

Аппараты	Диаметр частиц, мкм		
	50	5	1
Циклоны:			
средней эффективности	94	27	8
высокоэффективные	96	73	27
батарейные	100	89	40
с орошением	100	87	42
Скрубберы:			
полые с орошением	100	94	46
с плавающей насадкой	99	98	58
Электрофилтры	99	99	86
Скруббер Вентури	100	99	97
Рукавные филтры	100	99	99

забивки элементов пылью, что приводит к ненадежной их эксплуатации и удорожанию очистки большого числа элементов.

В фильтрационных аппаратах выделение частиц пыли из газового потока осуществляется при прохождении его через слой пористого материала. В основе работы электрофилтров лежит осаждение заряженных частиц на осадительных электродах. Несмотря на высокую эффективность аппаратов этих типов, они не получили такого широкого распространения, как циклонные аппараты. Это объясняется дешевизной, простотой устройства и обслуживания, сравнительно небольшим сопротивлением и высокой производительностью циклонов. Однако, как показывает практика, эффективность улавливания пыли в циклонах не всегда обеспечивает требования по степени очистки газов. Поэтому при повышенной адгезионной активности улавливаемой пыли появляется необходимость проведения очистки в две или более стадий.

Как правило, для очистки газов от пыли отдают предпочтение сухим способам; при этом исключается применение воды и упрощается утилизация уловленного продукта. Однако в ряде случаев мокрое пылеулавливание может оказаться более эффективным [305].

Аппараты мокрого пылеулавливания просты по конструкции, обладают высокой эффективностью, характерной для наиболее сложных сухих пылеуловителей (табл. 8,3). Мокрые пылеуловители, как правило, не нуждаются в сложных механизмах, в то время как для сухих пылеуловителей требуются вспомогательные устройства (например, для встряхивания рукавов в рукавных филтрах). Поэтому системы мокрой пылеочистки обладают большей эксплуатационной надежностью.

На практике широко распространены двухстадийные системы очистки запыленных газов: на первой стадии осуществля-

ется сухая очистка, на второй — мокрая. При этом мокрое пылеулавливание, как правило, сочетается с абсорбцией газообразных продуктов (фтористых соединений, аммиака). Двухстадийная очистка запыленных газов характерна для производств простого и двойного суперфосфатов, аммофоса и некоторых других удобрений. В качестве мокрых пылеуловителей применяют абсорберы, описанные ранее.

Мокрые пылеуловители обычно подразделяют на капельные, пленочные, барботажные, пенные — в зависимости от способа образования поверхности контакта фаз. По принципу действия и аппаратурному оформлению различают полые газопромыватели, насадочные скрубберы, тарельчатые газопромыватели (барботажные или пенные), газопромыватели с подвижной насадкой, аппараты ударно-инерционного действия (ротоклоны), аппараты центробежного действия (гидроциклоны), механические газопромыватели и скоростные аппараты (скрубберы Вентури, эжекторы) [305, 317].

При выборе мокрого пылеуловителя обычно учитывают следующие факторы: сопротивление прохождению газа, эффективность улавливания пыли, надежность в эксплуатации. Наименьшее сопротивление имеют полые скрубберы и механические абсорберы, но в них создается относительно небольшая поверхность контакта газа и жидкости, поэтому в качестве пылеуловителей они малоэффективны. Чтобы повысить их эффективность, вынуждены прибегать к увеличению количества орошающей жидкости.

Скоростные аппараты (Вентури) весьма эффективны, но требуют большего расхода энергии вследствие более значительного сопротивления прохождению газа. Расход энергии тем больше, чем меньше размер частиц (улавливаемых) и выше необходимая степень очистки запыленных газов.

Для сравнения на рис. 8-7 (а, б) приведены некоторые характеристики (эффективность улавливания и размеры частиц пыли) работы скруббера Вентури и сухих циклонов средней и высокой эффективности.

Скрубберы с насадкой при небольшой запыленности газов и достаточном орошении применяют для очистки больших газовых потоков. Их главным недостатком является забивка насадки, что приводит к необходимости ее частой замены.

Барботажные аппараты применяют обычно для очистки небольших количеств газа, они отличаются повышенным сопротивлением.

Аппараты пенного типа более эффективны, чем барботажные, и имеют меньшее сопротивление.

В отличие от сухих методов очистки, когда уловленная пыль не требует дополнительной переработки, применение мокрой очистки запыленных газов оправдано только в тех случаях, когда в технологическом процессе есть возможность утилизации растворов орошения, в которых содержатся ценные продукты.

Теоретические представления о мокром пылеулавливании в последнее время получили большое развитие, в особенности применительно к аппаратам пенного типа [305]. Общая степень улавливания в них пыли  $\eta_p$  в первую очередь определяется стабильностью пенного слоя, которая зависит от структуры пены, скорости газа, концентрации пыли в газе и других факторов. При увеличении высоты пенного слоя в аппарате ПАСС наблюдается закономерное увеличение  $\eta_p$ .

При расчете пылеуловителей в качестве основного комплекса, определяющего степень пылеулавливания, применяют число Стокса:

$$Stk = \rho_r d_r^2 v_r / (\mu d_0). \quad (8.50)$$

Для определения эффективности улавливания пыли в пенном аппарате предложена следующая формула [305]:

$$\eta_n = 100[1 - 3,5(16 - d_r)/(H^{1,2} v_r^{0,25})]. \quad (8.51)$$

В уравнениях (8.50) и (8.51):  $d_r$  — диаметр твердых частиц, мкм;  $v_r$  — скорость газа в полном сечении аппарата, м/с;  $\mu_r$ ,  $\rho_r$  — динамическая вязкость газа, Па·с; плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $d_0$  — диаметр отверстий в решетке, мм;  $H$  — высота слоя пены, м.

Уравнение (8.51) рекомендуется в следующих пределах изменения параметров:  $v_r = 1,0 - 2,0$  м/с;  $m = 0,4 - 1,2$  л/м<sup>3</sup> (удельное орошение);  $d_0 = 3 - 7$  мм;  $S_0 = 0,14 - 0,2$  м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> (свободное сечение решетки).

На рис. 8-8, а приведена зависимость эффективности пылеулавливания от плотности орошения. В изученном диапазоне плотностей орошения [2—10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч)] начальная запыленность практически не влияет на эффективность пылеулавливания. Это имеет важное значение, так как в производственных условиях запыленность газового потока может изменяться в достаточно широких пределах.

Установлено также [305], что при увеличении свободного сечения решетки аппарата наблюдается снижение эффективности пылеулавливания, что объясняется уменьшением количества удерживаемой на решетке жидкости. Эти данные свиде-

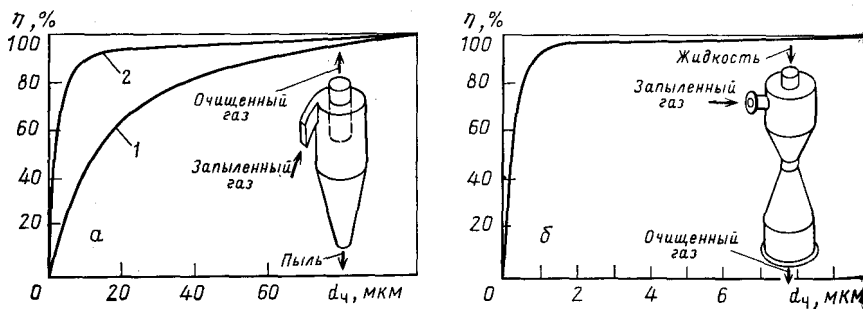


РИС. 8-7. Характеристики работы  $\eta$  (а) циклонов средней (1) и высокой (2) производительности; (б) скруббера Вентури ( $d_{ch}$  — размер частиц пыли)



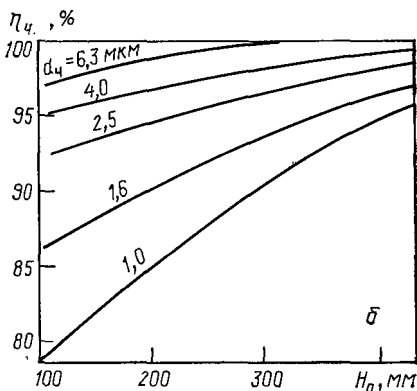
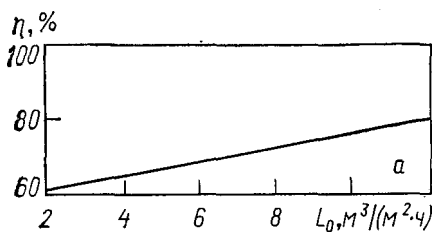


РИС. 8-8. Зависимость эффективности  $\eta$  пылеулавливания от различных факторов:

$a$  — полный  $\eta$  от плотности орошения  $L_0$  при свободном сечении решетки 21%, начальной концентрации пыли в газовой фазе  $0,5 \text{ г/м}^3$  и скорости газа  $3 \text{ м/с}$  [299];  
 $б$  — отдельных фракций  $\eta_{\text{ф}}$  от высоты пенного слоя  $H_{\text{п}}$  при различном размере частиц  $d_{\text{ф}}$

тelleствуют о том, что плотность орошения и параметры решетки влияют на эффективность пылеулавливания, поскольку они определяют структуру и параметры создаваемого в аппарате пенного слоя.

Эффективность улавливания отдельных фракций пылевидных частиц в зависимости от высоты пенного слоя в аппарате показана на рис. 8-8, б. Как видно из рисунка, зависимости вида  $\eta = f(H_{\text{п}})$  близки к прямолинейным и могут быть описаны уравнением [305]:

$$\eta = 100 - 0,62(490 - H_{\text{п}})/d_{\tau}^{1,3}. \quad (8.52)$$

Выбор аппарата для очистки запыленных газов во многом зависит от свойств улавливаемой пыли, из которых основными являются дисперсность, плотность, склонность к адгезии, сыпучесть, абразивность, смачиваемость, гигроскопичность, растворимость и т. д. Хорошая растворимость и смачиваемость пылевидных частиц способствуют их эффективному улавливанию в аппаратах, орошаемых жидкостью. Повышенная склонность частиц пыли к адгезии ограничивает применение многих как сухих, так и мокрых пылеуловителей. Абразивность улавливаемой пыли должна учитываться при выборе скорости запыленного потока в аппарате, толщины стенок аппаратов и коммуникаций.

Основным параметром улавливаемой пыли является ее дисперсный состав, который можно представить в виде распределения содержания (по числу или по массе) частиц различных фракций.

Большинство составов пыли подчиняется логарифмическому нормальному (лог-нормальному) закону распределения частиц по размерам. В этом случае интегральная кривая распределения на логарифмически вероятностной коор-

динатной сетке изображается прямой линией и аналитически выражается [305] как

$$D(d) = \Phi(x) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx, \quad (8.53)$$

где  $D(d)$  — функция распределения частиц по размерам;  $x = (\lg d - \lg d_m) / \lg \sigma$  ( $d_m$  — медианный диаметр частиц,  $\lg \sigma$  — стандартное отклонение  $\lg d$ ).

Интеграл  $\Phi(x)$  табулирован, и его величину, соответствующую каждому значению  $x$ , находят по таблицам [317]. Величину дисперсии с достаточной точностью можно определить по формуле [305]

$$\sigma = d_{84}/d_m = d_m/d_{16}, \quad (8.54)$$

где  $d_{84}$ ,  $d_{16}$  — диаметры частиц с содержанием фракций менее 16 и 84%.

Общую степень очистки можно приближенно определить как сумму произведений парциальных степеней очистки (в %) на соответствующие доли массы фракций  $\Delta\varphi_i/100$  [317]:

$$\eta = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\Delta\varphi_i}{100} \eta_{\varphi_i}. \quad (8.55)$$

Принято считать, что для пыли, дисперсный состав которой подчиняется лог-нормальному закону распределения, функции фракционных степеней очистки также подчиняются лог-нормальному закону. Исходя из этого, общую степень очистки можно определить [318] по уравнению, аналогичному (8.53):

$$\eta = \Phi(x) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{x_1^2}{2}\right) dx_1, \quad (8.56)$$

где  $x_1 = (\lg d_m - \lg d_{50}) / \sqrt{\lg^2 \sigma_4 - \lg^2 \sigma_7}$  ( $d_{50}$  — размер частиц, улавливаемых на 50%, мкм;  $\sigma_4$ ,  $\sigma_7$  — среднее квадратичное отклонение по размерам частиц и фракционных коэффициентов очистки).

Путем обобщения данных по эффективности мокрых пылеуловителей различных типов получена следующая эмпирическая зависимость [319]:

$$d_{50} = 188,3 k_4^{-0,65}, \quad (8.57)$$

где  $k_4$  — удельная энергия соприкосновения, Дж/м<sup>3</sup>.

Выражение (8.57) применимо для следующих условий: дисперсный состав пыли на входе в аппарат подчиняется лог-нормальному закону распределения частиц по размерам; плотность пыли  $\rho_n = 1000$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость газов  $\mu_r = 18 \cdot 10^{-6}$  Па·с.

Значения  $k_4$  и  $\lg \sigma_7$  для мокрых скрубберов различного типа приведены ниже [305]:

Тип скруббера	$k_4$	$\lg \sigma_7$	Тип скруббера	$k_4$	$\lg \sigma_7$
Полый	$mP_{ж}$	0,29	Ударно-инер-	$\Delta P_p$	0,29
Насадочный	$\Delta P_p$	0,21	ционного дей-		
Тарельчатый	$\Delta P_p$	0,15	ствия		
С подвижной насадкой	$\Delta P_p$	0,15	Вентури	$\Delta P_p + mP_{ж}$	0,29
			Эжекторный	$mP_{ж}$	0,29

Здесь  $m$  — удельное орошение, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $P_{ж}$  — давление распыливаемой жидкости, Па;  $\Delta P_p$  — гидравлическое сопротивление в зоне контакта скруббера, Па.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

### 9.1. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

Основные направления повышения эффективности процессов — это оптимизация параметров, обеспечивающих требуемое именно на данной стадии качество полупродукта, комбинирование процессов, имеющих одинаковый механизм элементарных актов смешения — разделения внутри них, изменение последовательности этих актов, совмещение элементарных операций и уменьшение их числа, приведение в соответствие взаимовлияющих процессов, несмотря на уменьшение эффективности некоторых из них, с целью достижения максимальной эффективности их совокупного функционирования (см. гл. 1).

Немаловажную роль в оптимизации режимов должны сыграть автоматизированные системы управления как отдельными процессами, так и линией в целом. Особенно важны эти системы для интенсивных малоинерционных процессов, стабильность которых зависит от большого числа часто меняющихся внешних возмущений.

Модернизация процессов должна осуществляться с учетом специфических свойств минеральных удобрений и полупродуктов, необходимости упрощения управления, увеличения устойчивости процессов к воздействию внешних возмущений, сведения к минимуму вредных выбросов в окружающую среду, потерь сырья и продукции, обеспечения комплексной переработки сырья и отходов, что особенно важно в связи с вовлечением в производство сырья более низкого качества.

Важную роль в достижении этих целей играет правильный выбор типа аппарата, максимально соответствующего проводимому в нем процессу. Только высоконадежный, легко обслуживаемый, эффективный аппарат способен удовлетворить современным требованиям.

В настоящее время аппаратурное оформление большинства известных процессов технологии удобрений определилось, и прогресс в этой области техники пойдет, по-видимому, по пути модернизации существующего оборудования. Следует стремиться к созданию более надежных, достаточно простых в изготовлении и эксплуатации аппаратов. Намечались следующие основные направления их совершенствования:

интенсификация перемешивания (разделения) в аппаратах; разработка коррозионно-эрозионноустойчивых материалов и

конструкций, предотвращающих контакт агрессивных сред с деталями аппаратов;

создание и совершенствование агрегатов, в которых возможно проведение ряда взаимосвязанных процессов, что исключает промежуточные передачи полупродуктов транспортными устройствами;

приспособление аппаратов к конкретным процессам с учетом специфики их совокупной работы в составе технологических линий (оптимизация режимов ведения процессов, устранение адгезии, выпадения твердой фазы из жидкостей, пылегазо-выделения и т. п.).

Целесообразность использования того или иного аппарата с учетом его специфических достоинств и недостатков зависит от конкретных условий: качества сырья, требуемых свойств продукта, единичной мощности линии, технической оснащенности производства. С целью выявления оптимальных конструкций и режимов, обеспечивающих максимальный выход продукта требуемого качества при допустимых затратах, в каждом случае необходима детальная расчетная и экспериментальная проверка эффективности выбранного аппарата.

Что касается общих тенденций в развитии аппаратуры, то они сводятся к следующему. Для смесителей твердых веществ, твердой и жидкой фаз перспективными представляются аппараты с высокооборотными роторами из эрозионноустойчивых материалов с эффективной очисткой корпуса от налипающего материала. Интенсификации перемешивания во многих процессах способствуют вибрации корпуса или элементов, погруженных в слой материала.

Для смешения жидких и газообразных веществ, особенно вступающих в экзотермическую реакцию, предпочтительно совершенствовать простые по устройству инерционные аппараты, в которых используются кинетическая энергия струи и тепло реакции. Особенностью их работы является малая инерционность, а следовательно, чувствительность к изменению расхода реагентов и их концентраций. Интенсификация этих аппаратов связана со стабилизацией соотношения исходных компонентов, совершенствованием конструкции с целью предотвращения налипания материала на стенки и коррозии входного устройства.

Несмотря на некоторую громоздкость конструкции, по-прежнему перспективно применение вращающихся барабанов для осуществления ряда процессов и их комбинаций. Барабаны обладают высокой пропускной способностью, универсальностью, сравнительно легко обслуживаются и могут работать в широком диапазоне изменения параметров. Интенсификация их работы связана с совершенствованием внутренних устройств, увеличением коэффициента заполнения, эффективной очисткой от налипающего материала.

Аппараты с псевдооживленным слоем с усовершенствованными узлами ввода и вывода продукта, методами введения тепла, конструкциями газораспределителя дают возможность эффективно проводить процессы нанесения пленки на поверхность гранул, теплообменные процессы, разделение частиц по границе размера менее 1—0,5 мм. Более крупные частицы эффективнее классифицировать на грохотах специальных конструкций.

Для процессов разделения веществ (фракционирование, абсорбция и пр.) перспективны аппараты колонного типа как полые, так и с различной насадкой, интенсификация которых может быть обеспечена за счет увеличения скорости реагентов и совершенствования конструкций внутренних устройств.

Правильный выбор аппаратуры оказывает решающее влияние на эффективность работы технологической линии. Однако усовершенствование конструкций не должно быть односторонним и направленным только на интенсификацию данного процесса. Следует также искать пути изменения технологии, чтобы полнее использовать возможности аппаратуры. Только в одновременном совершенствовании процессов и аппаратов с учетом их взаимодействия в технологической линии залог прогресса современной туковой промышленности.

## 9.2. ОПТИМИЗАЦИЯ СОВОКУПНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АППАРАТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Выделение в технологии групп процессов, формирующих качество продукта, позволило детально изучить отдельные процессы. Однако функционирование каждой группы в отдельности не приводит к главной цели функционирования системы в целом, а именно к получению удобрений с заданными свойствами. Поставленная цель может быть достигнута несколькими альтернативными путями организации технологии из различных групп процессов. Для выбора комбинации процессов и их аппаратного оформления следует рассмотреть совокупное взаимодействие процессов в рамках технологической линии, выявить ее эффективность, надежность и пути их повышения. Решение этих задач возможно на основе анализа математической модели линии, оптимизация которой позволяет определить режим ее работы. Сопоставление линий разной структуры, работающих в соответствующих оптимальных режимах, позволяет выбрать наиболее эффективную из них.

Действующая технологическая линия обладает всеми свойствами, присущими системе (взаимодействие составляющих ее аппаратов — элементов, управление элементами, определенная

цель функционирования, структура, обусловленная этой целью). Входящие в нее группы аппаратов выполняют часть задачи системы, т. е. являются ее подсистемами, в каждой из которых осуществляется совокупность процессов (см. гл. 1). С помощью математического описания совокупной работы подсистем можно решить две задачи: 1) оперативное управление работой системы и 2) выявление взаимного влияния подсистем и разработка методов улучшения их совокупной работы.

В первом случае обычно используют уравнения регрессии. Такой подход широко применялся в исследованиях, в том числе и в области химической технологии [8—14]. В связи с трудностью получения уравнений регрессии, адекватно описывающих процесс, предложено [13] вводить в эти уравнения дополнительные корректирующие переменные. Имеющиеся уравнения корректируют с учетом полученного частного коэффициента корреляции между корректирующей и входной переменной.

Для решения второй задачи этот метод достаточно громоздок и малоэффективен, поскольку уравнения регрессии лишь формально отражают связи между параметрами в системе. В этом случае математическую модель целесообразнее представить в виде связи моделей, основанных на анализе физической сущности явления и отражающих реально осуществляемые в подсистемах процессы. Тогда показатели функционирования системы входят в модель в явном виде, что позволяет проследить их зависимость не только от непосредственно, но и косвенно влияющих факторов.

При решении задачи оптимизации режимов работы системы важное место занимает вопрос о целевой функции. Как показано в гл. 1, для предварительной оценки аппаратного оформления технологической линии достаточно использовать технологическую эффективность. Уточнять режимы функционирования системы применительно к конкретным условиям следует по прибыли от реализации продукции, рассчитанной с учетом влияния параметров процессов на надежность.

Метод построения математической модели системы состоит из следующих этапов:

- выбор параметров, связывающих отдельные подсистемы;
- определение зависимости этих параметров от входных и управляющих параметров не только в сопряженных, но и в других подсистемах;
- составление уравнений, отражающих физическую сущность явления;
- построение критерия качества функционирования системы из параметров, входящих в уравнения;
- выбор метода оптимизации модели и определение режимов работы системы по максимуму прибыли с учетом надежности.

Рост прибыли, как видно из уравнения (1.8), достигается минимизацией затрат, увеличением выпуска продукта, повышением надежности работы линии. В это уравнение входит себестоимость продукции, состоящая из условно постоянной  $C_{\text{пос}}$  и переменной  $C_{\text{пер}}$  частей. Последняя зависит от аппаратного оформления и режима работы системы. В  $C_{\text{пос}}$  входят затраты на сырье, а также удельные цеховые и заводские расходы, зависящие от выработки продукции, т. е. от коэффициента технического использования  $k_t$ . Однако анализ их изменения в реальных для промышленности пределах вариации  $k_t$  от 0,8 до 1 показал, что колебание  $C_{\text{пос}}$  не превышает 1% и соизмеримо с ошибкой расчета, т. е. может учитываться постоянной вели-

Таблица 9.1. Классификация параметров систем получения комплексных удобрений\*

Подсистема	Параметры		
	входа	управления	выхода
I. Химическое превращение и первичное удаление влаги	$Q_K, Q_{ам}, t_{конд}, C_K$	$F_{вып}$	$U_n, R, k_T^I$
II. Гранулирование и сушка	$U_n, R, k_T^I, Q_{воз}, t_{вх}$	$\tau$	$R, U, \alpha_{-1}, d_{эк}, k_T^{II}$
III. Классификация	$R, U, \alpha_{-1}, k_T^{II}$	$F_{кл}$	$U, R, \theta_{-1}, k_T^{III}$

Здесь  $Q_K$  — расход кислоты;  $Q_{ам}$  — расход аммиака;  $t_{конд}$  — температура конденсации греющего пара;  $C_K$  — концентрация кислоты по  $H_3PO_4$ ;  $F_{вып}$  — площадь греющей поверхности выпарных аппаратов;  $U_n$  — влагосодержание пульпы, подаваемой в гранулятор;  $R$  — молярное отношение в пульпе  $NH_3 : H_3PO_4$ ;  $k_T^I, k_T^{II}, k_T^{III}$  — коэффициенты технического использования подсистем I, II, III;  $Q_{воз}$  — расход сушильного агента;  $t_{вх}$  — начальная температура сушильного агента;  $\tau$  — время пребывания в грануляторе-сушилке;  $U$  — влагосодержание продукта;  $\alpha_{-1}, \theta_{-1}$  — содержание фракции менее 1 мм в продукте после гранулятора и в товарном продукте;  $d_{эк}$  — эквивалентный диаметр гранул;  $F_{кл}$  — поверхность рассева.

чиной  $C_{пос}$ . Считая  $\Pi - C_{пос} = \Pi_1$  и исключая постоянные, окончательно получим

$$Pr = (\Pi_1 - C_{пер}) k_T \rightarrow \text{макс.} \quad (9.1)$$

Для примера рассмотрим технологическую линию, включающую трехкорпусную выпарную установку с доупаривателем и барабанный гранулятор-сушилку для получения комплексных удобрений.

Классифицируем параметры, которые влияют на работу сопряженных подсистем и на качество продукта при постоянной производительности (табл. 9.1).

Процессы, осуществляемые в подсистеме I, описываются уравнениями материального и теплового балансов, которые решаются совместно с эмпирическими уравнениями, составленными по данным работ [320, 321]. Коэффициенты технического использования для всех подсистем получены обработкой промышленных данных. Подсистемы II и III описаны серией зависимостей, изложенных в гл. 2—8. Уравнения составлены таким образом, чтобы исключить влияние производительности линии.

В результате совокупная работа подсистем производства комплексных удобрений описывается следующими уравнениями:

подсистема I:

$$F_{вып}/Q_{пр} = \left\{ \frac{(M_ж/M_r)(1 - C_K)}{C_K[(M_ж/M_r) + R]} - U_n \right\} r/K(t_{конд} - t_{кип}), \quad (9.2)$$

$$K = K_0 + A_1 [U_n/(U_n + 1)]^{n_1}, \quad (9.3)$$

$$t_{кип} = t_{пл} - A_2 [U_n/(U_n + 1)], \quad (9.4)$$

$$k_T^I = 1 - \exp(A_3 U_n); \quad (9.5)$$



подсистема II:

$$U/U_n = A_4 [(t_{\text{вых}} - t_m)/(t_{\text{вых}} + 273)]^{n_4} (a\tau/d_{\text{эк}}^2)^{n_5}, \quad (9.6)$$

$$t_m = 100 + A_5 \lg(Q_{\text{пр}} U_n / Q_{\text{воз}}), \quad (9.7)$$

$$\alpha_{-1} = 1 - (T_{\text{вых}}/273)^{n_6} U_n^{n_7} R^{n_8}, \quad (9.8)$$

$$t_{\text{вх}} = t_{\text{пл}} + A_6 \exp[A_7 U_n / (U_n + 1)], \quad (9.9)$$

$$k_{\tau}^{\text{II}} = 1 - \exp(A_8 U_n); \quad (9.10)$$

подсистема III:

$$F_{\text{пл}}/Q_{\text{пр}} = 1/(1 - \alpha_{-1}) \bar{Q}_0^{(1-n_9)\eta}, \quad (9.11)$$

$$\eta = (\alpha_{-1} - \theta_{-1})/\alpha_{-1}(1 - \theta_{-1}), \quad (9.12)$$

$$k_{\tau}^{\text{III}} = 1 - \exp(A_9 \alpha_{-1}), \quad (9.13)$$

$$k_{\tau} = k_{\tau}^{\text{I}} k_{\tau}^{\text{II}} k_{\tau}^{\text{III}}, \quad (9.14)$$

где  $A_1$ — $A_9$ ,  $n_1$ — $n_9$  — эмпирические коэффициенты, зависящие от свойств перерабатываемых сред;  $M_{\text{ж}}$ ,  $M_{\text{г}}$  — молекулярные массы жидкости и газа;  $K$  — в кДж/(м<sup>2</sup>·ч·с);  $t$  — в °С;  $F_{\text{кл}}/Q_{\text{пр}}$  — в с·м<sup>2</sup>/кг.

Для процессов получения фосфатов аммония эмпирические величины имеют следующие значения:  $M_{\text{ж}}: M_{\text{г}} = 5,8$ ;  $K_0 = 1550$ ,  $A_1 = 8350$ ,  $n = 1,4$ ;  $t_{\text{пл}} = 200$ ,  $A_2 = 235$  (при  $U_n < 0,54$ );  $t_{\text{кип}} = 110$  (при  $U_n > 0,54$ );  $k_{\tau}^{\text{I}} = 1 - \exp[-10,9 U_n / (U_n + 1)]$ ;  $A_4 = 0,1$ ;  $n_4 = -0,65$ ;  $n_5 = -0,6$ ;  $A_5 = 42$ ;  $n_6 = 1,52$ ;  $n_7 = 0,26$ ;  $n_8 = -0,25$ ;  $A_6 = 224$ ;  $A_7 = 2,25$  (при  $U_n < 0,67$ );  $t_{\text{вх}} = 750$  (при  $U_n > 0,67$ );  $k_{\tau}^{\text{II}} = 1 - 2,3 \exp[-19,8 U_n / (U_n + 1)]$ ;  $\bar{Q}_0 = 1,94$  кг/(м<sup>2</sup>·с),  $n_9 = 1,4$ ;  $k_{\tau}^{\text{III}} = 1 - 0,01 \exp(6,9 \alpha_{-1})$ .

Систему уравнений (9.2) — (9.14) решают при граничных условиях по качеству готового продукта:  $d_{\text{эк}} = 0,002$  м,  $\theta = 0,03$ ,  $U \leq 0,01$ ,  $R = 1,05$  — для аммофоса и  $R = 1,8$  для диаммонийфосфата; по параметрам переработки, влияющим на свойства полупродуктов и стабильность процессов:  $70^\circ\text{C} \leq t_{\text{вых}} \leq 100^\circ\text{C}$ ,  $v_{\tau} = 2$  м/с, температура мокрого термометра  $t_{\text{м}} < 65^\circ\text{C}$ ,  $\tau > 0,3$  ч.

Величина  $C_{\text{пер}}$  в уравнении (9.1) складывается из отчислений на амортизацию оборудования, затрат на топливо, электроэнергию и выражается как

$$C_{\text{пер}} = \frac{F_{\text{вып}}}{Q_{\text{пр}} k_{\tau}} \cdot \frac{gE}{\tau} + \frac{\tau}{k_{\tau}} \cdot \frac{g_2 E}{\phi \tau} + \frac{F_{\text{кл}}}{Q_{\text{пр}} k_{\tau}} \cdot \frac{g_3 E}{\tau} + \frac{Q_{\text{воз}}}{Q_{\text{пр}}} U_{\text{воз}} +$$

$$+ \frac{F_{\text{кл}}}{Q_{\text{пр}}} \bar{q}_{\text{эл}} U_{\text{эл}} + \frac{\bar{q}_{\text{n}} \{ [5,8(1 - C_{\text{к}})/(5,8 + R) C_{\text{к}}] - U_{\text{n}} \} U_{\text{n}}}{Q_{\text{пр}}} + \frac{Q_{\text{воз}} C_{\text{воз}} t_{\text{вх}} U_{\text{топ}}}{Q_{\text{пр}} I_{\text{топ}}}, \quad (9.15)$$

где  $g$  — удельная цена оборудования;  $E$  — нормативный коэффициент эффективности капиталовложений;  $\bar{q}_{\text{n}}$ ,  $\bar{q}_{\text{эл}}$  — удельные расходы пара, электроэнергии;  $I_{\text{топ}}$  — теплотворная способность топлива.

Принимая цены и удельные расходы постоянными, анализируют параметры, входящие в уравнение (9.15). Переменная часть себестоимости является функцией четырех независимых переменных — параметров технологического режима:  $U_{\text{n}}$ ,  $C_{\text{к}}$ ,  $\tau$ ,  $t_{\text{вых}}$ . Остальные переменные в уравнении (9.15) являются функциями этих величин и приведены в системе уравнений (9.2) — (9.14). По условиям получения исходного сырья (фосфорной кислоты)  $C_{\text{к}} = 0,3$ — $0,4$ ,  $U_{\text{n}} < 1,85$ .

Совместное решение уравнений (9.2) — (9.14) при условии (9.1) позволяет определить оптимальный режим работы технологической линии при получении фосфатов аммония требуемого качества. Оказалось, что оптимальным вариантом технологии является упаривание пульпы до влагосодержания 0,37—0,54 с последующей досушкой в БГС в отличие от ранее счи-

гавшегося целесообразным упаривания пульпы перед сушкой до минимально возможного влагосодержания. Этот результат (на первый взгляд неочевидный) объясняется тем, что с уменьшением влагосодержания пульпы усложняется эксплуатация выпарных установок. Так, коэффициент теплопередачи в выпарном аппарате для пульпы с влагосодержанием 0,25—0,28 вдвое меньше, чем для пульпы с влагосодержанием 0,35—0,55, а время пробега между чистками греющих камер соответственно втрое меньше, т. е. процесс умеренной выпарки более устойчив. При малом влагосодержании пульпы и нарушении режима возможна полная закупорка аппарата, восстановление работоспособности которого весьма трудоемко и требует специального оборудования.

Глубокая выпарка приводит также к увеличению образования мелкой фракции продукта в БГС и росту уноса, что осложняет работу абсорбционного оборудования, уменьшает длительность межремонтного пробега. Возрастают также нагрузки на внутрицеховой транспорт, грохоты. Повышение влагосодержания пульпы, поступающей в БГС, позволяет увеличить тепловой потенциал сушильного агента, большая часть которого реализуется в первом периоде сушки. Это дает возможность увеличить не только влагосъем, но и в какой-то мере производительность по сухому продукту.

Однако существует определенный предел производительности БГС, обусловленный требованиями к качеству продукта, в частности его влагосодержанию, а следовательно, влагосодержанию отработанного сушильного агента, или пропорциональной ему (при прочих равных условиях) температуре сушильного агента на входе в БГС. Минимизация себестоимости переработки продукта за счет увеличения надежности при обеспечении требуемого качества продукта и позволяет найти оптимальный режим работы линии.

Таким образом, совместное решение уравнений, связывающих параметры режимов работы отдельных стадий с надежностью их совместного функционирования и качеством готового продукта, на основе поиска максимума прибыли от выработанной продукции позволяет определить параметры работы технологической линии. Эта методика помогает также выбрать наиболее эффективный вариант аппаратного оформления.

Предложенная модель линии может быть применена и для других продуктов при использовании соответствующих эмпирических коэффициентов. Изменение аппаратного оформления также не меняет стратегии поиска оптимума, иными становятся лишь связи между параметрами в подсистемах.

### 9.3. ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ

Как показали расчеты, в производстве минеральных удобрений основное влияние на критерий качества функционирования системы, т. е. на прибыль, оказывает надежность, показатель которой входит в нее как непосредственно, так и в составе себестоимости. В связи с этим повышению надежности работы технологических систем уделяют особое внимание. Количественный анализ простоев как отдельных видов оборудования, так и химических производств в целом, закладываемых на стадии проектирования, происшедших в пусковой период и в течение длительной эксплуатации, проведен в работах [322—326].

Надежность работы оборудования технологических линий производства комплексных удобрений исследована [204] в условиях длительной (не менее одного года) эксплуатации промышленных цехов. Методика проведения эксперимента включает обработку первичной информации о частоте и длительности отказов, категорируемых по причинам на три основные группы: 1) внешние, т. е. независимые от технической сущности линии; 2) внутренние технологические, т. е. возникающие под воздействием параметров функционирования; 3) внутренние механические, т. е. являющиеся следствием некачественного изготовления или ремонта оборудования либо отработки им своего ресурса. Обе категории отказов по внутренним причинам в большей или меньшей степени зависят от параметров работы линии, в том числе от свойств продуктов.

Анализ большого объема данных по эксплуатации цехов показал, что независимо от видов сырья и продукции, производительности, других особенностей технологии в туковой промышленности преобладают внеплановые простои, основная часть которых вызвана внешними причинами, что свидетельствует о недостаточно высоком уровне организации производства, в частности служб снабжения, сбыта, ремонта, энергоснабжения и пр. Эти вопросы не зависят от технической сущности производства, относятся к иной ступени иерархии подотрасли и в данной книге не рассматриваются.

Внутренние причины отказов оборудования целесообразно оценивать коэффициентом технического использования и наработкой на отказ, зависящими от вида продукции и технологии.

Исследована надежность работы оборудования различных вариантов технологических схем производства двойного суперфосфата: поточной с предварительным удалением влаги сушкой в распылительной сушилке и гранулированием окатыванием (РС), камерной с гранулированием в окаточном барабане (К), поточной с сушкой и гранулированием в барабанном грануляторе-сушилке (БГС). Анализ показал, что наиболее вероятны простои длительностью

до 1 ч, т. е. ремонты несложные. Для схем РС и К такие остановки составляют 60%, для схемы БГС — 30%. Вероятность более длительных простоев во всех схемах также достаточно высока. На рис. 9-1 (а—в) показаны структуры отказов упомянутых схем, из которых видно, что наиболее часто выходят из строя аппараты для сушки пульпы, а также транспортные устройства.

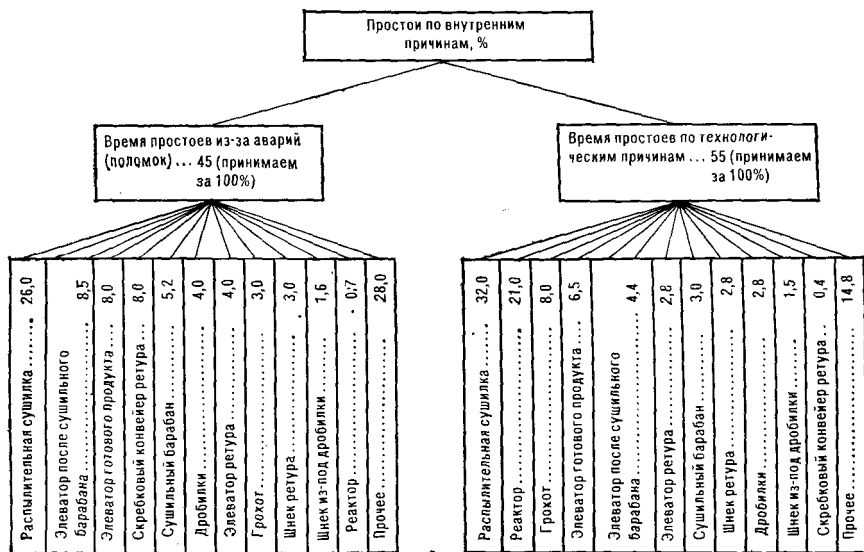
Коэффициент технического использования однотипного оборудования в различных схемах производства двойного суперфосфата примерно одинаков и находится на уровне 0,94—0,99, что свидетельствует о быстром устранении неполадок. Однако даже кратковременные остановки нежелательны, поскольку приводят к уменьшению средней производительности, что объясняется потерей времени, сырья и энергии на пуск и выход на режим. Так, при увеличении на 30% числа отказов линии с БГС средняя производительность падает в 1,5 раза (рис. 9-2).

Следовательно, повышение надежности отдельных элементов подсистем является необходимым, но недостаточным условием увеличения надежности системы. Для достижения этой цели следует оптимизировать совокупную работу подсистем. Один из методов описан в разд. 9.2.

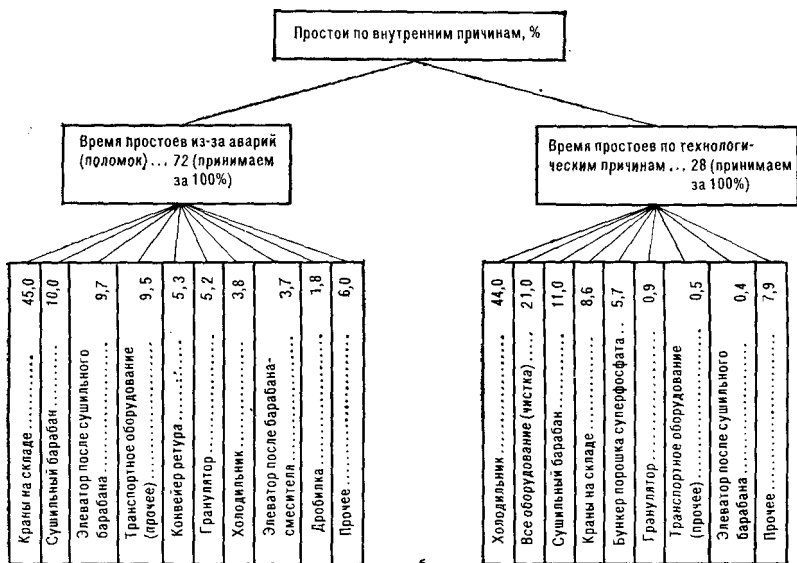
Другой действенный путь повышения надежности систем — резервирование, широко используемое в различных отраслях [327—329]. Обычно его применяют для компенсации внеплановых простоев отдельных видов оборудования. Однако, как отмечалось выше, в производстве удобрений большая часть простоев возникает из-за случайных отказов почти всех сравнительно надежных элементов системы, что делает нецелесообразным поэлементное резервирование. В то же время за счет плановых простоев, необходимых для капитальных и текущих ремонтов, надежность подсистем существенно различна. Поскольку подсистемы включены в систему последовательно, остановка на ремонт любой из них приводит к остановке всей системы. В связи с этим возникает резерв рабочего времени быстро ремонтируемых подсистем. Для его реализации следует иметь резервную подсистему, аналогичную находящейся в ремонте.

В производстве минеральных удобрений, как отмечалось в гл. 1, основная ветвь системы состоит из трех последовательно включенных подсистем: химического превращения и первичного удаления влаги (I), сушки и гранулирования (II), классификации и дробления (III). По существующим нормам [330] относительная продолжительность их ремонтов следующая ( $k_p$  — коэффициент ремонта, показывающий, какая доля календарного времени затрачивается на плановый ремонт): I — 0,5  $k_p$ ; II —  $k_p$ ; III — 0,1  $k_p$ .

Таким образом, при наличии резервной подсистемы II продолжительность плановых простоев системы сокращается вдвое. Естественно, что при этом растут капитальные вложения, и целесообразность такого резервирования следует проверять по максимуму целевой функции (9.1).



2



6

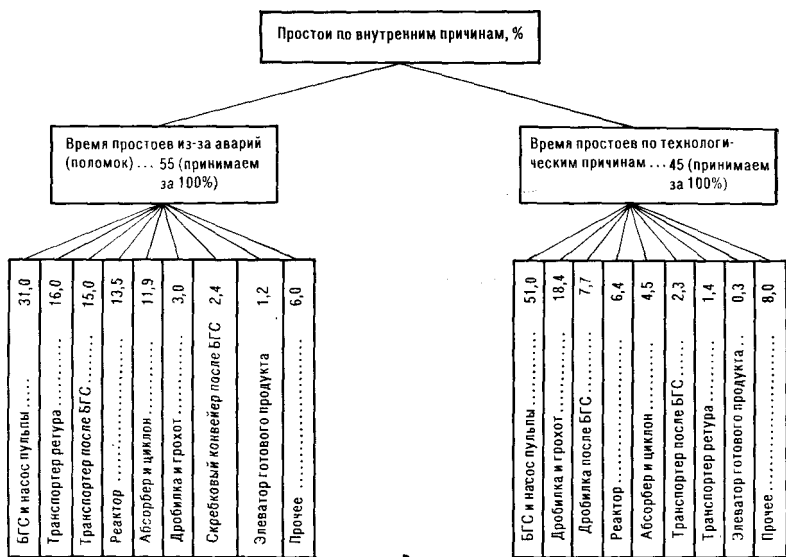


РИС. 9-1. Структуры простоев технологических линий производства двойного суперфосфата:

а — по схеме с предварительным удалением влаги сухой пульпы в распылительной сушилке; б — камерным методом с гранулированием окатыванием; в — по схеме с сухой и гранулированием в аппарате БГС

Максимальный эффект от резервирования одной подсистемой достигается при подключении ее к нескольким системам, работающим параллельно. Число этих систем (при условии их одновременного ремонта) рассчитывают по формуле

$$n = [1/k_p (1 - k_p)] - 1, \quad (9.16)$$

где  $k_p$  — отношение времени наиболее продолжительного ремонта нерезервируемого оборудования к времени ремонта резервируемого оборудования.

Следует заметить, что предпочтительнее резервирование подсистемы, полупродукт из которой выходит в виде жидкости, поскольку монтаж и эксплуатация коллекторов и трубопроводов небольшого диаметра не представляет трудностей. Объединения таких подсистем для нескольких однотипных технологических систем обеспечивает повышение надежности даже без введения резервных элементов.

Наиболее простой путь уменьшения внеплановых простоев системы — установка между подсистемами накопителей полупродукта с емкостью, достаточной для обеспечения работы в течение 2—3 ч, т. е. на время проведения основного объема внеплановых ремонтов.

Компенсация внеплановых простоев установкой ненагруженного резерва наиболее часто ремонтируемых аппаратов неже-

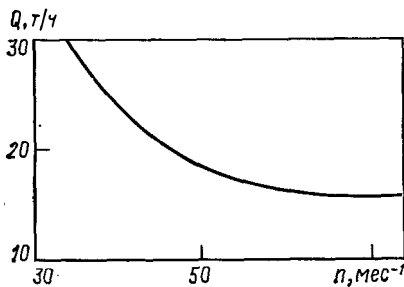


РИС. 9-2. Зависимость средней производительности линии с аппаратом БГС  $Q$  от числа отказов  $n$

лательна по двум причинам: во-первых, таких аппаратов достаточно много, во-вторых, основные из них работают на тепловых источниках энергии, запускать которые дольше, чем длится аварийный ремонт. Поэтому

резервирование следует осуществлять постоянно работающими подсистемами. Правда, это связано с дополнительными затратами, а при отсутствии аварий — и с понижением фактической производительности подсистемы без изменения ее надежности, т. е. приводит к неоптимальным значениям  $\Xi$  — см. уравнение (1.6). Такое резервирование для каждого конкретного случая должно быть проверено по уравнению (9.1).

Отметим, также что использование нагруженного резерва допустимо для аппаратов, изменение производительности которых, хотя и понижает эффективность, но не ухудшает условия ведения процесса (например, транспортные средства). Снижение нагрузки таких аппаратов, как грануляторы, смесители, реакторы и т. п., нежелательно, поскольку при этом затрудняется поддержание заданного режима их работы. Таким образом, резервирование для уменьшения внеплановых простоев — не лучший путь повышения надежности, но он целесообразен в том случае, когда нет других способов, и шунтирование подсистемы одновременно способствует снижению плановых простоев.

Для примера рассмотрим линию (систему) получения аммофоса по схеме с БГС. Надежность ее подсистем характеризуется частным коэффициентом технического использования  $k'_{\tau}$ , равным отношению времени работы к сумме времени работы и внеплановых простоев. При производительности 17 т/ч  $k_{\tau}$  подсистемы равно: I — 0,88; II — 0,96; III — 0,98.

Для повышения общей надежности системы следует повысить надежность подсистемы первичного удаления влаги путем установки нагруженного резерва. Задаваясь величиной  $k'_{\tau II}$ , по формуле, заимствованной из работы [331] и преобразованной для наших условий, рассчитаем необходимое число подсистем выпаривания пульпы:

$$X = \text{entier} \{ \lg [1 - k'_{\tau II}] / \lg [1 - k'_{\tau I}] \} + 1, \quad (9.17)$$

где entier — целая часть числа; индексы II и I относятся к заданному и реальному  $k'_{\tau}$ .

При  $k'_{\tau II} = 0,96$   $X = 2$ , т. е. для обеспечения одинаковой надежности всех подсистем следует на каждую подсистему сушки и гранулирования иметь две подсистемы выпаривания. С учетом плановых ремонтов коэффициент техни-



ческого использования системы возрастает с 0,77 до 0,84, а увеличение от этого прибыли на порядок превышает увеличение себестоимости продукции, т. е. такое резервирование эффективно.

Если один резервный аппарат включен совместно с параллельно работающими в цехе аппаратами, то общая надежность этой системы однотипного оборудования может быть рассмотрена из условия работы  $n$  из  $n+1$  аппаратов [332], т. е. в нашем случае по уравнению

$$k_{T_2} = (n+1)k_{T_1}^n(1-k_{T_1}) + k_{T_1}^{n+1}, \quad (9.18)$$

где индексы 1 и 2 относятся к аппарату и системе.

При двух резервных аппаратах уравнение (9.18) имеет вид:

$$k_{T_2} = [(n+1)(n+2)/2] k_{T_1}^n(1-k_{T_1})^2 + (n+2)k_{T_1}^{n+1}(1-k_{T_1}) + k_{T_1}^{n+2}. \quad (9.19)$$

Очевидно, что уравнение (9.19) дает идентичные уравнению (9.18) результаты при равном соотношении действующих и резервных аппаратов. По этим уравнениям при различных значениях  $k_{T_1}$  одного аппарата построены зависимости  $k_{T_2}$  группы от числа параллельно работающих аппаратов (рис. 9-3). Для заданного числа линий по графику определяют надежность данной группы и далее по формуле (9.1) — целесообразность установки резерва.

Как отмечалось выше, установка нагруженного резерва оправдана только в случае сохранения оптимальных условий ведения процесса при изменении производительности, т. е. при неизменной технической эффективности. Однако в любом случае это ведет к понижению экономической эффективности. Целесообразность экономической оценки уровня надежности химико-технологической системы при резервировании отдельных видов оборудования, временном снижении выработки продукции убедительно показана в работе [333]. Однако при этом не

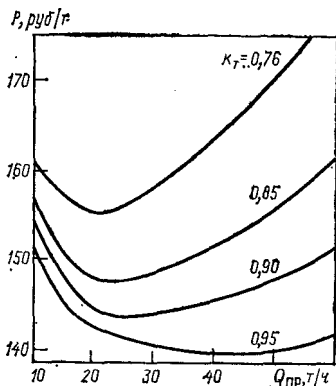
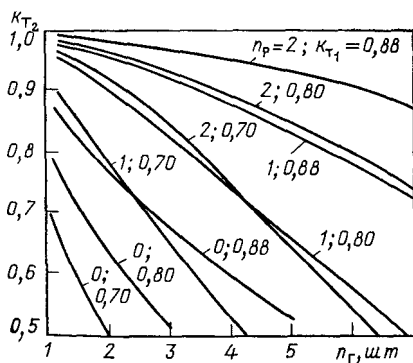


РИС. 9-3. Зависимость коэффициента технического использования группы параллельно работающих в цехе аппаратов  $k_{T_2}$  от их числа  $n_r$  при различных числе резервных аппаратов  $n_p$  и коэффициенте технического использования аппарата  $k_{T_1}$

РИС. 9-4. Зависимость условных расходов на производство аммофоса  $P$  от производительности линии  $Q_{пр}$ , имеющей при производительности 40 т/ч различный коэффициент технического использования  $k_T$

учтено соотношение масштабов сравниваемых систем. В связи с этим встает вопрос об определении их оптимальной производительности.

#### 9.4. ВЫБОР ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Из анализа уравнения (1.8) видно, что эффективность линии пропорциональна ее производительности. Однако при использовании одинаковых технических решений производительность, изменяемая путем увеличения геометрических размеров оборудования, является фактором, влияющим на его надежность, а следовательно, на себестоимость продукции и эффективность линии в целом. При этом составляющие себестоимости, зависящие от расходов сырья и энергии, не изменяются. Капитальные вложения растут непропорционально производительности и влияют на изменение удельных приведенных затрат. Трудозатраты на обслуживание, а следовательно, зарплату основных производственных рабочих при достаточной степени механизации можно принять независимыми от производительности. Таким образом, за счет капитальных вложений и заработной платы с увеличением производительности линии себестоимость продукции будет падать.

В то же время с ростом объемов аппаратуры из-за снижения надежности ее работы увеличиваются простои в ремонте, т. е. уменьшаются эффективный фонд рабочего времени и выработка продукции. Оценим убытки от простоев оборудования как разность между прибылью от выпуска продукции при работе без остановок, что, возможно, например, при наличии резервной линии, и реальной прибылью. Эта разность прибылей  $У$  в руб, отнесенная к единице реально выпущенной за год продукции в кг, определяется по уравнению

$$У = (1/k_r)(Ц - C_1) - (Ц - C_p), \quad (9.20)$$

где  $Ц$  — цена готовой продукции;  $C_1$  и  $C_p$  — себестоимость продукции при работе линии с  $k_r=1$  и  $k_r$  — реальным.

Итак, с увеличением производительности линии уменьшается себестоимость, но возрастают убытки от простоев. Сумма этих двух величин, названная нами условными расходами ( $P$ ), и является критерием выбора производительности линии  $Q_{пр}$ . При заданном уровне надежности  $Q_{пр}$  должна быть такой, чтобы

$$P = C_p + У \rightarrow \min. \quad (9.21)$$

Оптимальное значение  $Q_{пр}$  определяется из графика  $P = f(Q_{пр})$ , построенного по уравнениям (9.20) и (9.21), исходя из заданного для нескольких производительностей  $k_r$ . При от-

сутствии экспериментальных значений  $k_T$  для проектируемых линий в первом приближении можно использовать известную зависимость [19] надежности аппаратов от их размеров. Приведенная к нашим условиям, она имеет вид:

$$k_{TQ_{np2}} = (k_{TQ_{np1}})^m, \quad (9.22)$$

где  $Q_{np2,1}$  — производительности систем;  $m = Q_{np2}/Q_{np1}$ .

Рассмотрим, например, производство аммофоса по схеме с АГ [334]. Задавая различными значениями  $k_T$  при производительности 40 т/ч, рассчитаем  $k_T$  при других производительностях по уравнению (9.22), а по уравнениям (9.20) и (9.21) построим график (рис. 9-4), из которого видно, что кривые зависимости Р от  $Q_{np}$  экстремальны. При этом чем меньше надежность, тем резче выражен экстремум. С увеличением надежности системы возрастает оптимальная производительность. Так, при существующих нормах ремонта, ценах на аммофос и реально достигнутом при  $Q_{np}=30$  т/ч  $k_T=0,81$  оптимальна производительность 20 т/ч. Увеличение  $k_T$  до 0,92 позволяет повысить оптимум до 35—40 т/ч.

Цех, производительность которого по технико-экономическим соображениям (с учетом ресурсов сырья, рабочей силы, транспорта, потребности в продукте, требований экологии и т. д.) должна превышать указанные, целесообразно составлять из нескольких технологических линий. Таким образом, зная надежность действующих систем, можно рассчитать оптимальную для достигнутого уровня надежности и заданной цены продукта производительность.

## 9.5. ВЫБОР СТРУКТУРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Приведенные в гл. 2—8 зависимости позволяют использовать их для интенсификации различных процессов, а оптимизация совокупного взаимодействия процессов — выявить режимы наиболее эффективного функционирования выбранной технологической схемы (см. разд. 9.2). Однако продукцию заданного качества можно получить альтернативными путями, сопоставительная оценка которых в оптимальных условиях и позволит выбрать схему производства.

Как отмечалось в главе 1, предварительную оценку процессов ведут по технологической эффективности. Зная эффективность отдельных элементов ( $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots, \mathcal{E}_n$ ), эффективность системы рассчитывают по уравнению

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3 \dots \mathcal{E}_n / (\mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3 \dots \mathcal{E}_n + \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_3 \dots \mathcal{E}_n + \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \dots \mathcal{E}_{n-1}). \quad (9.23)$$

Результаты расчета (на 1 кг продукта) по уравнению (9.23) схем получения двойного суперфосфата, аммофоса и нитроаммофосов сведены в табл. 9,2 и 9,3. Анализ расчетных данных показал, что, несмотря на использование более эффективного гранулятора, схема с применением распылительных сушилок наименее выгодна, поскольку трудозатраты на приготовление порошка значительны. Схема с АГ несколько менее эффективна, чем схема с БГС, ввиду необходимости увеличения расхода энергии на транспортирование, дробление и грохочение, использования большего числа аппаратов и увеличения нагрузки на выпарные аппараты. Следовательно, гранулирование из пульпы предпочтительнее.

Таблица 9.2. Технологическая эффективность процессов получения гранулированных удобрений

Основной аппарат центральной подсистемы	Технологическая эффективность (кг/МДж) процессов										общая
	выпарки кислоты	химического взаимодействия	сушки пыли	выпаривания пыли	гранулирования	сушки гранул	классификации	дробления	кондиционирования	доработки	транспортирования
Двойной суперфосфат											
Двухвальный смеситель	—	27,2	0,6	—	53,1	0,8	179,2	26,1	47,8	—	30,3
Окаточный барабан	0,8	28,9	—	—	47,8	1,7	208,9	30,3	32,2	12,2	54,2
Барабанный гранулятор-сушилка	1,9	46,7	—	—	—	0,6	231,4	27,2	18,1	—	56,4
Аммофос											
Барабанный гранулятор-сушилка	—	68,6	—	0,6	0,6	—	313,9	101,1	—	—	100,6
Аммонизатор-гранулятор	0,3	53,6	—	—	150,0	1,1	136,1	34,4	—	—	27,5
Окаточный барабан	—	55,8	—	—	56,4	0,3	261,1	33,6	—	—	39,2

Таблица 9.3. Технологическая эффективность процессов получения гранулированных нитроаммофоски и нитроаммофоса

Основной аппарат центральной подсистемы	Технологическая эффективность (в кг/МДж) процессов										
	выпарки кислоты	приготовле- ния плава селитры	приготовле- ния фосфа- тов аммония	гранулиро- вания	сушки гра- нул	классифика- ции	дробления	охлаждения	опудривания	транспорти- рования	общая
Аммонизатор-гранулятор	1,1	1,1	190,3	41,7	1,7	129,2	85,6	48,6	283,3	43,3	0,4
Грануляционная башня	1,1	1,4	16,7	26,7	—	4627,8	505,0	25,0	—	61,7	0,6

Для сопоставления схем получения различных продуктов из одного сырья технологическая эффективность Э была определена в пересчете на 1 кг питательных веществ:

Продукт	Основной аппарат центральной подсистемы	Э, кг/МДж
Нитроаммофос	Грануляционная башня	0,21
Двойной суперфосфат	Окаточный барабан	0,18
Нитроаммофоска	Аммонизатор-гранулятор	0,15
Аммофос	Барабанный гранулятор-сушилка	0,14
Аммофос	Аммонизатор-гранулятор	0,12
Двойной суперфосфат	Двухвальный смеситель	0,11
	Барабанный гранулятор-сушилка	0,09

Приведенные данные показывают, что на современном уровне развития технологии минеральных удобрений отличия в способе производства и виде продукции несущественно сказываются на эффективности системы в целом. Однако предпочтение следует отдавать производствам сложных удобрений.

Предложенная методика расчета эффективности позволяет учитывать все стадии переработки, сопоставлять разнотипное оборудование и осуществлять его выбор по совокупной работе. По данной методике возможно также сопоставить схемы получения различных удобрений из одинакового сырья. Однако, если технологическая эффективность различных систем отличается незначительно, то по ней еще нельзя сделать окончательный выбор схемы, поскольку трудозатраты на ее обслуживание учтены лишь косвенно через коэффициент технического использования.

Как показано выше, обобщенной оценкой функционирования системы служит комплексный показатель — прибыль от выпуска продукции требуемого качества. Для примера сопоставим по этому показателю качество функционирования систем

получения аммофоса по различным технологическим схемам. Вначале рассмотрим только одну составляющую прибыли — себестоимость переработки в центральной подсистеме сушки и гранулирования.

В табл. 9.4 приведены сравниваемые элементы затрат, входящие в себестоимость аммофоса (при прочих равных затратах), гранулированного в различных аппаратах [335]. Как видно из данных таблицы, технологические затраты (без учета затрат на обслуживание) на получение аммофоса минимальны в аммонизаторе-грануляторе (АГ). Гранулирование в окаточном барабане (ОБ) несколько дороже за счет увеличения расхода топлива и амортизационных отчислений, несмотря на уменьшение затрат энергии в результате снижения ретурности процесса. Затраты на гранулирование в грануляторах БГС и с псевдооживленным слоем (ПС) примерно одинаковы, хотя составляющие себестоимости различны. В первом случае выше амортизационные отчисления, во втором — больше расходы на топливо. Прессование (Пр) — энергоемкий метод, что существенно сказывается на себестоимости продукта.

Таким образом, в подсистеме гранулирования минимальная себестоимость у аммофоса, получаемого в аппарате АГ, а максимальная — у аммофоса, получаемого в БГС и ПС. Однако высокая себестоимость гранулирования объясняется не столько конструктивными особенностями аппаратов, сколько качеством поступающего на переработку сырья. В ПС удаляется основное количество влаги, тогда как в ОБ, АГ и пресс-гранулятор полупродукты поступают в виде концентрированной пульпы или порошка. Поэтому при сравнении работы этих аппаратов следует учитывать также и себестоимость переработки экстракционной фосфорной кислоты в полупродукт, поступающий на гранулирование. Повышенная себестоимость сырья частично ком-

Таблица 9.4. Составляющие затрат на гранулирование аммофоса

Показатель	Гранулятор				
	ОБ	АГ	БГС	ПС	Пр
Капитальные затраты на переработку, руб/т	0,81	0,61	1,30	0,18	0,35
Расход на гранулирование: электроэнергии, кВт×ч/т	9,5	12,5	18,0	19,0	50,0
природного газа, м³/т	20	6	38	54	0
Затраты на переработку, руб/т:					
общие	0,65	0,46	1,19	1,23	1,07
на электроэнергию	0,19	0,25	0,36	0,38	1,00
на топливо	0,30	0,09	0,57	0,81	0,00
на амортизацию	0,16	0,12	0,26	0,04	0,07

Таблица 9.5. Показатели эффективности промышленных систем производства аммофоса

Тип гранулятора	Показатели системы			
	производительность, т/ч	коэффициент технического использования	себестоимость аммофоса, усл. ед.	прибыль*, усл. ед.
Аммонизатор-гранулятор	40	0,89	1,00	0,134
Барабанный гранулятор-сушилка	25	0,84	1,09	0,050
Аппарат с псевдооживленным слоем	8	0,75	—	—
Пресс	13	0,65	1,07	0,052
Окаточный барабан	15	0,50	1,12	0,015

\* Расчет по уравнению (9.1) из условия, что  $C=1,15C$ .

пенсирруется уменьшением затрат на очистку стоков и газовых выбросов.

В целом по промышленным технологическим системам производства аммофоса средние показатели эффективности и надежности приведены в табл. 9.5. Как было показано выше, составляющие эффективности [см. уравнение (1.8)] зависят от надежности, с увеличением которой уменьшается себестоимость и возрастает эффективный фонд рабочего времени, а также оптимальная производительность, т. е. в конечном итоге — прибыль. Наименьшая себестоимость и наибольшие надежность, производительность, прибыль (с учетом потерь от простоев) соответствуют схеме с применением АГ. Это объясняется использованием, хотя и более дорогого, но более технологичного сырья — высококонцентрированной фосфорной кислоты. Наихудшие показатели у схемы с применением ОБ, несмотря на сравнительно низкие технологические затраты на гранулирование. Это лишний раз подтверждает необходимость системного подхода при оценке и совершенствовании технологических линий производства минеральных удобрений.

Принимая во внимание целесообразность обесфторивания фосфорной кислоты упариванием, лучшим способом для дальнейшей переработки ее в аммофос следует признать схему с АГ. В случае невозможности глубокого упаривания кислоты из-за увеличения ее вязкости и получения пульпы влажностью не более 35% целесообразно применять аппараты БГС. Без упаривания пульпы, полученной из разбавленной кислоты, для гранулирования аммофоса можно применять пресс или аппарат с псевдооживленным слоем (подача жидкости сверху — аппарат РКСГ). Схема с прессованием включает производство



порошка в распылительных сушилках, подготовку его для пресования и последующие операции по получению гранул. Из-за многостадийности, неудовлетворительного качества порошка, трудности соблюдения санитарных норм по запыленности в цехе, отсутствия прессов с большой производительностью этот способ не может быть рекомендован для новых цехов аммофоса. Для пульпы высокой влажности наиболее эффективен способ гранулирования в РКСГ, позволяющий в одном компактном аппарате частично упаривать пульпу, получать и высушивать гранулы.

Таким образом, сопоставление эффективности линий по прибыли от выпускаемой продукции с учетом их надежности позволяет решить вопрос о выборе аппаратурно-технологической схемы производства. В частности, как показано выше, из различных вариантов компоновки линий производства фосфатов аммония предпочтение следует отдать схемам с использованием барабанных грануляторов различных типов.

## *Библиографический список*

1. КПСС. Съезд (27; 1986; Москва). Материалы XXVII съезда Коммунистической партии Советского Союза. М.: Политиздат, 1986. 352 с.
2. Соколовский А. А. Технология минеральных удобрений. М.: Химия, 1966. 306 с.
3. Кочетков В. Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений. М.: Агропромиздат, 1986. 296 с.
4. Блауберг И. В., Юдин Э. Г. Становление и сущность системного подхода. М.: Наука, 1973. 270 с.
5. Ганзен В. А. Системные описания в психологии. Л.: ЛГУ, 1984. 176 с.
6. Панфилов В. А. Оптимизация технологических систем кондитерских производств. М.: Пищевая пром-сть, 1980. 244 с.
7. Уемов А. И. Системный подход и общая теория систем. М.: Мысль, 1978. 272 с.
8. Бодров В. И. Математическое моделирование и оптимизация некоторых химико-технологических процессов и систем управления: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1976. 366 с.
9. Кафаров В. В., Ветохин В. Н. Основы построения операционных систем в химической технологии. М.: Наука, 1980. 429 с.
10. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Кольцова Э. М. Системный анализ процессов химической технологии: Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983. 368 с.
11. Кафаров В. В., Дорохов И. Н. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1976. 500 с.
12. Кафаров В. В. и др. // Теор. осн. хим. технол. 1981. Т. 15. № 5. С. 704—712.
13. Кафаров В. В. и др. // Там же. № 2. С. 254—265.
14. Майков В. П. Системно-структурное исследование тепло- и массообменных аппаратов и установок: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1972. 456 с.

15. ГОСТ 13377—75. Надежность в технике. Термины. М.: Изд-во стандартов, 1975. 16 с.
16. Бобышев В. И. и др. //Хим. и нефтян. машиностр. 1981. № 10. С. 31—33.
17. Ермоленко Б. В., Кафаров В. В., Казбекова Н. В. //Теор. осн. хим. технол. 1969. Т. 3. № 6. С. 903—918.
18. Рзаев Т. Г. //Там же. 1981. Т. 15. № 4. С. 625—629.
19. Жилинский И. Б. Основы надежности и долговечности: Конспект лекций. Ч. 2. М.: МИХМ, 1976. 154 с.
20. Жилинский И. Б., Павлов Ф. В. //Химическое и нефтяное машиностроение. М.: МИХМ, 1976. Вып. 5. С. 63—66.
21. Рекомендации по стандартизации: Основные процессы химической технологии. Классификация и терминология. М.: Ин-т СЭВ по стандартизации, 1972. 198 с.
22. Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: Химия, 1977. 376 с.
23. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983. 336 с.
24. Соколовский А. А., Яшке Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М.: Химия, 1971. 384 с.
25. Позин М. Е., Копылев Б. А., Жильцова Д. Ф. //ЖПХ. 1959. Т. 23. № 10. С. 2164.
26. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 221 с.
27. Gilbert L., Moreno E. //Ind. Eng. Chem. 1965. V. 4. N 4. P. 23.
28. Гриневиц А. В. и др. //Разработка способов совершенствования производства экстракционной фосфорной кислоты. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 36 с.
29. Гриневиц А. В., Кочеткова В. В., Классен П. В. //Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1983. № 6. С. 8—10.
30. Борисов В. М. и др. //Хим. пром-сть. 1979. № 2. С. 91—92.
31. Борисов В. М. и др. //Труды НИУИФ. М.: НИУИФ, 1982. Вып. 241. С. 24—34.
32. Тихомиров В. К. Пены. М.: Химия, 1983. 264 с.
33. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
34. Классен П. В. и др. Особенности переработки различных видов фосфатного сырья в экстракционную фосфорную кислоту. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 31 с.
35. Классен П. В. и др. //Хим. пром-сть. 1986. № 7. С. 403—404.
36. А. с. 1159881 СССР, МКИ С 01 В 25/225. Способ получения фосфорной кислоты.
37. Здановский А. Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Л.: Госхимиздат, 1956. 219 с.
38. Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. Львов: Львовский политехн. ин-т, 1959. 162 с.
39. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 268 с.
40. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование: Система твердое тело — жидкость. Л.: Химия, 1974. 255 с.
41. Аксельруд Г. А., Походенко Л. А. //ЖФХ. 1966. Т. 40. № 2. С. 346—350.
42. Аксельруд Г. А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 264 с.
43. Кармышов В. Ф. //ЖПХ. 1977. Т. 50. № 5. С. 1157—1158.
44. Здановский А. Б., Спиридонов Ф. П. //ЖПХ. 1967. Т. 40. № 5. С. 1152—1154.
45. Кутфитдинов Р. Н. //Тезисы докладов науч.-тех. конф. «Технология неорганических веществ и минеральных удобрений». Дзержинск: ГПИ, 1984. С. 104, 105.
46. Копылов В. А. и др. Производство двойного суперфосфата. М.: Химия, 1976. 192 с.

47. Технология минеральных удобрений: Новые пути получения, Л.: ЛТИ, 1973. 153 с.
48. Технология фосфорных и комплексных удобрений/Под ред. С. Д. Эвенчика и А. А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
49. Белополюский П. А., Таперова А. А., Шульгина М. Н.//ЖПХ. 1939. Т. 12. № 1. С. 3—6; Таперова А. А., Шульгина М. Н.//ЖПХ. 1945. Т. 18. № 9—10. С. 521—524.
50. Гриневич А. В., Воронина И. А., Новиков А. А.//Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1981. № 5. С. 1—3.
51. Куртева О. И., Бруцкус Е. Б.//ЖПХ. 1961. Т. 34. № 8. С. 1714—1718.
52. Мельников Н. Н. Пестициды: Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
53. Морозова Г. А., Копылев Б. А.//Изв. вузов: Химия и химическая технология. 1972. Т. 15. № 7. С. 975—978.
54. Дмитриевский Б. А., Копылев Б. А., Морозова Г. А.//Переработка фосфоритов Каратау. Л.: Химия, 1975. С. 189—197.
55. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 342 с.
56. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
57. Прутковский А. С., Белов В. Н., Мелихов И. В. Процесс кристаллизации сульфата кальция при производстве экстракционной фосфорной кислоты. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 48 с.
58. Гриневич А. В., Кармышов В. Ф., Ворошин В. А.//Хим. пром-сть, 1981, № 12. С. 44—47.
59. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Т. 2. Л.: Химия, 1974. 763 с.
60. Позин М. Е. и др.//ЖПХ. 1976. Т. 69. № 11. С. 1361—1366.
61. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. Л.: Химия, 1985. 239 с.
62. Позин М. Е., Копылев Б. А., Ядацкая Я. К.//Изв. вузов: Химия и химическая технология. 1966. Т. 9. № 2. С. 171—175.
63. Бочкарев Г. С. и др.//Труды НИУИФ. М.: НИУИФ, 1977. Вып. 231. С. 77—81.
64. Косова Н., Nyult J.//Coll. Czech. Chem. Comm. 1972. V. 37. N 11. P. 3669—3671.
65. Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н.//Теор. осн. хим. технол. 1985. Т. 19. С. 742—748.
66. Классен П. В. и др.//Труды НИУИФ. М.: НИУИФ, 1982. Вып. 241. С. 5.
67. Гриневич А. В., Классен П. В., Кармышов В. Ф.//Хим. пром-сть за рубежом. 1986. № 1. С. 1—31.
68. Гриневич А. В., Кармышов В. Ф., Ворошин В. А.//Хим. пром-сть. 1981. № 12. С. 44—48.
69. Поплаухин А. С., Гриневич А. В., Кожин В. Г.//Там же. 1979. № 4. С. 250—252.
70. Раков В. А. и др. Доставка, внутризаводской транспорт и дозирование фосфатного сырья. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 60 с.
71. Гзовский С. Я.//Хим. и нефтян. машиностр. 1960. № 1. С. 17—20.
72. Павлушенко И. С., Демьянова Е. М.//ЖПХ. 1966. Т. 39. С. 1492—1469.
73. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Техника, 1973. 352 с.
74. Гельперин Н. И., Карасев И. Н., Гзовский А. С.//Хим. и нефтян. машиностр. 1974. № 11. С. 20—21.
75. Карасев И. Н., Гзовский А. С., Савоськин С. И. Параметрический расчет прямоугольных секционированных реакторов для производства фосфорной кислоты: Учебное пособие. М.: МИХМ, 1980. 71 с.
76. Гзовский А. С. Исследование работы мешалок в прямоугольных секционированных экстракторах производства экстракционной фосфорной кислоты: Днс. ... канд-та техн. наук. М., 1975. 169 с.

77. Митрофанов А. Д. Исследование и разработка скоростного аммонизатора-испарителя для получения фосфатов аммония: Дисс. ... канд-та техн. наук. М., 1980. 159 с.
78. Дохолова А. Н., Кармышов В. Ф., Сидорина Л. В. Производство и применение аммофоса. М.: Химия, 1987. 224 с.
79. Борисов В. М., Ажикина Ю. В., Гальцов А. В. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений. М.: Химия, 1983. 144 с.
80. Кочетков В. Н. Производство жидких комплексных удобрений. М.: Химия, 1978. 284 с.
81. Киприянов Ю. И., Зотов Б. В., Зайцев В. А. //Хим. и нефтян. машиностр. 1976. № 1. С. 8—9.
82. Кочетков В. Н. Фосфорсодержащие удобрения: Справочник/Под ред. А. А. Соколовского. М.: Химия, 1982. 400 с.
83. Справочник азотчика. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1987. 464 с.
84. Кононов и др. //Хим. пром-сть. 1983. № 12. С. 727—728.
85. Минаев Г. А. Исследование струйных течений в зернистом слое: Разработка теоретических основ расчета и конструирования аппаратов с дисперсной твердой фазой: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1977. 293 с.
86. Цетович А. Н. Исследование гидродинамики аппаратов с активными струйными течениями в зернистом слое: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1978. 185 с.
87. Шахова Н. А. //Инж.-физ. ж. 1968. Т. 14. № 1. С. 61—69.
88. Бувечи Ю. А., Минаев Г. А., Элленгорн С. М. //Там же. 1976. Т. 30. № 2. С. 197—200.
89. Лукашев В. К. Исследование аэродинамики и массопереноса в зонах локального фонтанирования аппаратов с неподвижным и псевдооживленным слоем: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1975. 236 с.
90. Шахова Н. А. Конструирование и расчет аппаратов с псевдооживленным слоем./Учебное пособие. М.: МИХМ, 1978. 84 с.
91. Гришаев И. Г., Назирова Л. З., Федюшкин Б. Ф. Способы аммонизации в технологии минеральных удобрений. М.: НИИТЭХИМ, 1988. 36 с.
92. Назирова Л. З. Разработка и внедрение процесса аммонизации гранул двойного суперфосфата в многозонном барабанном аммонизаторе-холодильнике; Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1986. 143 с.
93. Бувечи Ю. А., Колесникова Н. А., Минаев Г. А. Плоские задачи газораспределения в зернистых слоях. М.: ИПМ (Институт проблем механики). АН СССР, 1979. 58 с.
94. Бувечи Ю. А., Минаев Г. А. Струйное псевдооживление. М.: Химия, 1984. 136 с.
95. Гришаев И. Г., Назирова Л. З. //Хим. пром-сть. 1982. № 7. С. 408—410.
96. Гришаев И. Г., Назирова Л. З. //Там же. 1988. № 4. С. 231—234.
97. А. с. 779363 СССР, МКИ С 05 В 1/06. Способ получения аммонизированного суперфосфата.
98. А. с. 542749 СССР, МКИ С 05 В 1/06. Способ нейтрализации кислого суперфосфата аммиаком.
99. Суперфосфат: Пер. с англ./Под ред. Е. В. Южной. М.: Химия, 1976. 119 с.
100. А. с. 659177 СССР, МКИ В 01 F 5/18. Смеситель.
101. Бондаренко М. В., Мецеракова Т. В., Дмитриевская А. Д. //Хим. пром-сть. 1982. № 5. С. 296—298.
102. Марказен Э. Х. и др. //Труды ЛенНИИгипрохима. Л.: ЛГХ, 1979. С. 26—30.
103. Slack A. V. //Phosphoric acid. N.Y. 1968. V. 1. P. 331—360.
104. Копылева Б. Б., Белов В. Н., Бабурина М. С. //Труды ЛенНИИгипрохима. Л.: ЛГХ, 1979. С. 9—17.
105. Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid. N.Y. a. Basel: Marcel Dekker, 1983. 585 p.
106. Романков П. Г., Курочкина М. И. Гидромеханические процессы химической технологии. Л.: Химия, 1982. 288 с.

107. *Азров М. Э., Тодес О. М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. М.; Л.: Химия, 1968. 510 с.
108. *Robel H.*//Chemische Techn. 1965. Bd. 17. N 7. S. 392.
109. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика: Пер. с англ./Под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 640 с.
110. *Поваров А. И.* Гидроциклоны на обогатительных фабриках. М.: Недра, 1978. 232 с.
111. *Darsow G., Günther H.*//Chem.-Ing.-Techn. 1973. Bd. 45. N 10a. S. 685—689.
112. *Bradley D. A.*//Ind. Chem. Mfr. 1958. V. 34. N 9. P. 473—477.
113. *Trevinski H.*//Aufbereit. Techn. 1970. Bd. 2. N 9. S. 559—568.
114. *Кутепов А. М., Терновский И. Г.*//ЖПХ. 1973. Т. 46. № 10. С. 2031—2034.
115. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 750 с.
116. *Жужиков В. А.* Фильтрование: Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980. 400 с.
117. *Власов П. Г., Черников В. А.*//Труды ЛенНИИгипрохима. Л.: ЛГХ, 1979. С. 21—26.
118. *Болек М.*//Хим. пром-сть. 1982. № 3. С. 171—173.
119. *Гутин Ю. В.* Исследование влияния концентрации на скорость фильтрования и уточнение расчетов промышленных фильтров: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1972. 160 с.
120. *Малиновская Т. А. и др.*//Труды ЛенНИИгипрохима. Л.: ЛГХ, 1977. Вып. 29. С. 3—10.
121. Методические рекомендации по определению фильтрационных свойств суспензий. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 24 с.
122. *Марказен Э. Х., Лившиц М. М.*//Труды ЛенНИИгипрохима. Л.: ЛГХ, 1979. С. 37—41.
123. *Малиновская Т. А. и др.* Разделение суспензий в химической промышленности. М.: Химия, 1971. 264 с.
124. *Gioia F., Mura G., Viola A.*//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1977. V. 16. N 3. P. 390.
125. *Бейлин М. И.* Теоретические основы процессов обезвоживания углей. М.: Недра, 1969. 240 с.
126. *Брук О. Л.*//Теор. осн. хим. технол. 1969. Т. 3. № 6. С. 883—893.
127. *Брук О. Л.* Процессы промывки осадков. М.: Недра, 1973. 205 с.
128. *Комаровский А. А., Стрельцов В. В.*//Хим. пром-сть. 1958. № 3. С. 45—48.
129. *Жужиков В. А., Цикин И. И.*//Теор. осн. хим. технол. 1978. Т. 12. № 3. С. 467—470.
130. *Monostori E., Batiez S., Vajda T.*//Chemische Techn. 1978. Bd. 30. N 6. S. 296—298.
131. *Быковский В. Е.*//Труды НИУИФ. М.: НИУИФ, 1985. Вып. 248. С. 57—61.
132. *Попов Н. П.* Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. Л.: Химия, 1974. 125 с.
133. Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1965. 613 с.
134. *Лыков М. В. и др.*//Производство фосфорных и комплексных удобрений. М.: НИУИФ, 1968. Вып. 2. С. 3—5.
135. *Попов Н. П. и др.*//Хим. пром-сть. 1968. № 11. С. 846—848.
136. А. с. 270753 СССР, С 05 D 16/6. Аммонизатор-испаритель.
137. *Лыков М. В.*//Труды НИУИФ. М.: 1979. Вып. 235. С. 108—120.
138. *Борисов В. М., Бродский А. А.*//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1983. Т. 28. № 4. С. 41—47.
139. *Лыков М. В.* Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1970. 429 с.
140. *Лыков М. В.*//Труды НИУИФ. М.: НИУИФ, 1980. Вып. 237. С. 2—25.

141. Сажин Б. С. Основы техники сушки. М.: Химия, 1984. 320 с.
142. Классен П. В., Гришаев И. Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982. 272 с.
143. Вилесов Н. Г. и др. Процессы гранулирования в промышленности. Киев: Техника, 1976. 192 с.
144. Вагин А. А. и др. Грануляторы. М.: Цинтихимнефтемаш, 1970. 37 с.
145. Кочетков В. Н. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. 224 с.
146. Патрикеева Н. И. //Хим. пром-сть за рубежом. 1973. № 7. С. 48—61.
147. Ромашова Н. И. //Там же. 1972. № 1. С. 19—28.
148. Коротич В. И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. М.: Металлургия, 1966. 152 с.
149. Бережной Н. Н., Губин Г. В., Дрожилов Л. А. Окомкование тонкоизмельченных концентратов железных руд. М.: Недра, 1971. 175 с.
150. Ружичка З. //Теор. осн. хим. технол. 1974. Т. 8. № 2. С. 269—274.
151. Tarjan G. //Aufbereitungs — Technik. 1966. N 1. S. 136—139.
152. Гусев Ю. И. Гранулирование мелкодисперсных материалов в грануляторах барабанного типа: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1966. 167 с.
153. Rumpf H. //Chem.-Ing. Techn. 1974. Bd. 46. N 1. S. 1—11.
154. Филиппова К. И. и др. //Хим. пром-сть. 1972. № 2. С. 132.
155. Тимашев В. В., Сулименко Л. М., Альбац Б. С. Агломерация порошкообразных силикатных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 136 с.
156. Шахова Н. А., Минаев Г. А. //Инж. физ. ж. 1970. Т. 19. № 5. С. 826—832; № 6. С. 1002—1011.
157. Gründer W. //Chem. Ing. Techn. 1961. Bd. 33. S. 749—753.
158. Гришаев И. Г. и др. //Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. М.: НИИТЭХИМ. 1977. Вып. 1. С. 1—4.
159. Классен П. В. и др. //Труды НИУИФ. М.: НИУИФ, 1977. Вып. 231. С. 34—37.
160. Fogel B. R. //J. Appl. Chem. 1960. V. 3. P. 139—144.
161. Janikowski S. M. //Chem. Eng. 1971. N 246. P. 51—55.
162. Гришаев И. Г., Классен П. В., Цетович А. Н. //Теор. осн. хим. технол. 1977. Т. 11. № 3. С. 437—443.
163. Садовская Р. А., Сыркин Л. Н. //Труды ЛенНИИгипрохим. Л.: ЛГХ, 1967. Вып. 1. С. 107—141.
164. А. с. 812308 СССР, МКИ В 01 J 19/00. Устройство для распределения аммиака в сыпучем материале.
165. А. с. 387731 СССР, МКИ В 01 J 2/14. Гранулятор порошкообразных материалов.
166. Противень Л. А., Романова Е. П. Гранулирование. М.: НИИТЭХИМ, 1968. 41 с.
167. Rihs H. B. //Keramische Zeitung. 1975. Bd. 27. S. 8—15.
168. Пат. 3743464 США, 1973. МКИ В 01 J. Центробежный гранулятор.
169. Пат. 47-30511 Япония, 1972. МКИ В 01 J. Дисковый гранулятор.
170. Казанович Ю. Я., Злобинский А. Г. Промышленные установки для сушки в кипящем слое. М.: Химия, 1970. 176 с.
171. Тодес О. М. и др. Обезвоживание растворов в кипящем слое. М.: Металлургия, 1973. 288 с.
172. Пантер Г. Б. Исследование обезвоживания и дегидратации суспензии гетита: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1968. 176 с.
173. Бабенко В. Е. Разработка и исследование процессов сушки растворов продуктов хлорной промышленности в аппаратах фонтанирующего слоя. Дис. ... канд-та техн. наук. Л., 1968. 181 с.
174. Шахова Н. А. Теоретические основы грануляции в псевдоожиженном слое: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1966. 262 с.
175. Dunlop D. D., Griffin J. F., Moser J. F. //Chem. Eng. Progr. 1958. V. 54. N 8. P. 39—48.
176. Волков В. Ф. и др. //Хим. пром-сть. 1967. № 6. С. 452—456.
177. Волков В. Ф., Ухлов В. В., Шишкин Г. И. //Там же. 1968. № 6. С. 449.

178. Гришаев И. Г. и др.//Материалы Всесоюзного совещания по процессам гранулирования химических продуктов. М.: НИУИФ, 1974. С. 28—35.
179. Пронин А. И. Исследование грануляции сложных удобрений типа нитро-аммофоски в псевдоожиженном слое: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1975. 170 с.
180. Рагозина Н. М. Исследование грануляции мочевины способом охлаждения плавлен в псевдоожиженном слое: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1970. 120 с.
181. Шахова Н. А., Гришаев И. Г.//Теор. осн. хим. технол. 1973. Т. 7. № 5. С. 781—784.
182. Шахова Н. А., Михайлов В. В.//Хим. пром-сть. 1975. № 2. С. 127—129.
183. Янкин Г. Д. Исследование процесса грануляции нитратно-фосфатных солей в псевдоожиженном слое: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1972. 140 с.
184. Гришаев И. Г. Создание конструкции и методики расчета аппарата для получения двухслойных удобрений: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1972. 148 с.
185. Волков В. Ф. и др.//Хим. пром-сть. 1968. № 8. С. 613—615.
186. Лыков А. В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.
187. Шахова Н. А., Аксельрод Л. С., Бахтин Л. А.//Теор. осн. хим. технол. 1969. Т. 3. № 5. С. 692—698.
188. Шахова Н. А., Гришаев И. Г.//Хим. и нефтян. машиностр. 1974. № 9. С. 10—12.
189. Лыков М. В., Леончик Б. И. Распылительные сушилки. М.: Машиностроение, 1966. 331 с.
190. Будник В. П. и др.//Реф. информ. НИУИФ. М.: НИИТЭХИМ, 1973. Вып. 8. С. 3—4.
191. Минаев Г. А. Исследование локальных зон фонтанирования в грануляторе с псевдоожиженным слоем: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1969. 180 с.
192. Шахова Н. А. и др.//Хим. пром-сть. 1971. № 1. С. 37—42.
193. Каганович Ю. Я. Разработка способа сушки и обезвоживания солевых продуктов в кипящем слое: Дис. ... д-ра техн. наук. Л., 1974. 342 с.
194. А. с. 392964 СССР, МКИ В 01 J 2/16. Устройство для гранулирования продуктов в кипящем слое.
195. Кисельников В. Н. и др.//Изв. вузов: Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 1547—1552.
196. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдоожижения. М.: Химия, 1967. 664 с.
197. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешенном состоянии. Л.: Химия, 1968. 360 с.
198. Минаев Г. А., Цетович А. Н. Расчет и конструирование газораспределительных устройств: Методические разработки. Тамбов: ТИХМ, 1979. 31 с.
199. Баскаков А. П. и др. Расчеты аппаратов кипящего слоя: Справочник/Под ред. И. П. Мухленова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова. Л.: Химия, 1986. 352 с.
200. Картошкин А. Д. Исследование барабанных грануляторов-сушилок (БГС) в производстве минеральных удобрений и создание инженерного метода расчета: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1979. 130 с.
201. Першин В. Ф.//Хим. и нефтян. машиностр. 1986. № 12. С. 15—16.
202. Лыкова М. К., Ненашев Е. Н.//Материалы Всесоюзного отраслевого совещания по процессам гранулирования химических продуктов. М.: НИУИФ, 1974. С. 91—97.
203. Борщев В. Я. Кинетика гранулирования и моделирование процесса в барабанном грануляторе-сушилке (БГС): Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1983. 157 с.
204. Гришаев И. Г. Научное обоснование методов повышения эффективности аппаратов производства комплексных удобрений, разработка и внедрение новых конструкций: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1985. 363 с.
205. Картошкин А. Д., Шаповалова О. Г.//Теор. осн. хим. технол. 1979. Т. 13. № 5. С. 681—685.



206. Генералов М. Б. и др. Расчет оборудования для гранулирования минеральных удобрений. М.: Машиностроение, 1984. 192 с.
207. Кац В. Е., Шахова Н. А., Аксельрод Л. С.//Труды МИХМ. М.: МИХМ, 1969. Т. 1. С. 271—274.
208. Классен П. В., Шахова Н. А.//Теор. осн. хим. технол. 1974. Т. 8. С. 250—255.
209. Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение в аппаратах с кипящим слоем. М.: Химия, 1973. 152 с.
210. Классен П. В. и др. Типовые методики расчета процессов гранулирования. М.: НИУИФ, 1977. 90 с.
211. Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980. 288 с.
212. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
213. Холин Б. Г. Центробежные и вибрационные грануляторы плавов и распылители жидкости. М.: Машиностроение, 1977. 182 с.
214. Казакова Е. А., Таран А. Л., Таран А. В.//Хим. пром-сть. 1986. № 10. С. 617—619.
215. Технология аммиачной селитры/Под ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1978. 310 с.
216. Verne de J.//Nitrogen, 1973. N 86. P. 33—35.
217. Псевдооживление: Пер. с англ./Под ред. Н. И. Гельперина. Л.: Химия, 1974. 728 с.
218. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Тимохова Л. П.//Хим. и нефтян. машиностр. 1961. № 4. С. 12—15.
219. Линдин В. М., Казакова Е. А.//Хим. пром-сть. 1965. № 8. С. 44—46.
220. Сыромятников Н. И., Васанова Л. К., Шиманский Ю. Н. Тепло- и массообмен в кипящем слое. М.: Химия, 1967. 176 с.
221. Крюков Г. В. Исследование эффективности охлаждения гранулированных удобрений в спокойнодвижущемся и псевдооживленном слоях: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1970. 118 с.
222. Габескирия О. В. Исследование гидродинамики и теплообмена в прямоугольных холодильниках-сепараторах с псевдооживленным слоем: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1981. 143 с.
223. Терещенков В. В. Разработка оптимального процесса охлаждения фосфорсодержащих минеральных удобрений в аппаратах с псевдооживленным слоем. Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1983. 176 с.
224. Крюков Г. В. и др.//Хим. и нефтян. машиностр. 1976. № 2. С. 19.
225. Лышевский А. С. Процессы распыливания топлива дизельными форсунками. М.: Машгиз, 1963. 179 с.
226. Пажо Д. Г., Галузов В. С. Основы техники распыливания жидкостей. М.: Химия, 1984. 256 с.
227. Бородин В. А. и др. Распыливание жидкостей. М.: Машиностроение, 1967. 264 с.
228. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1972. 220 с.
229. Попильский Р. Я., Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков. М.: Металлургия, 1968. 272 с.
230. Thompson D. C.//Proc. Fert. Soc. London, 1972. N 125. P. 67—75.
231. Зенков Р. Л. Механика насыпных грузов. М.: Стройиздат, 1964. 370 с.
232. Evan P. Z., Smith G. S.//Powder Metallurgy. 1959. N 3. P. 32.
233. Виноградов Б. А. и др. Прокатка металлических порошков. М.: Металлургия, 1969. 382 с.
234. Шомин И. П. и др.//Хим. пром-сть. 1976. № 12. С. 903—905.
235. Классен П. В., Шахова Н. А., Шомин И. П.//Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования. М.: НИИТЭХИМ, 1969. Вып. 1. С. 1—2.
236. Mathur K. B., Gischler P. E.//AJChE J. 1955. N 1. P. 157—161.
237. Шомин И. П., Классен П. В., Кувшинников И. М.//Порошковая металлургия. 1976. № 10. С. 14—18.

238. Stenssloff J., Solka G.//Bergakademie. 1970. Bd. 22, N 10. S. 3.
239. Генералов М. Б. и др.//Труды МИХМ. М.: МИХМ, 1974. Вып. 52. С. 107—113.
240. Мурадов Г. С., Шомин И. П. Получение гранулированных удобрений прес-сованием. М.: Химия, 1985. 208 с.
241. Шахова Н. А. и др.//Хим. пром-сть. 1973. № 9. С. 690—693.
242. Розинский Г. А. Дозирование сыпучих материалов. М.: Химия, 1978. 173 с.
243. Спиваковский А. О., Потапов М. Г., Приседский Г. В. Карьерный конвейерный транспорт. М.: Недра, 1979. 264 с.
244. Разумов И. М. Псевдооживление и пневмотранспорт сыпучих материалов. М.: Химия, 1972. 239 с.
245. Бауман В. А., Клушанцев Б. В., Мартынов В. Д. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций. М.: Машиностроение, 1981. 327 с.
246. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 368 с.
247. Андреев С. Е., Перов В. А., Зверевич В. В. Дробление, измельчение и гро-хочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1980. 415 с.
248. Справочник по обогащению руд: Подготовительные процессы. Т. 1. М.: Недра, 1972. 447 с.
249. ГОСТ 23788—79. Грохоты инерционные. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов. 1979. 16 с.
250. Гришаев И. Г.//Промышленность минеральных удобрений и серной кис-лоты. М.: НИИТЭХИМ, 1979. Вып. 4. С. 4—5.
251. Трусов Б. К., Гришаев И. Г., Завидков В. А.//Хим. пром-сть. 1981. № 9. С. 538—539.
252. Филиппов В. А. Очистка промышленных газов на углеобогатительных и брикетных фабриках. М.: Недра, 1982. 182 с.
253. Ушаков С. Г., Зверев Н. И. Инерционная сепарация пыли. М.: Энергия, 1974. 168 с.
254. Ушаков С. Г., Муранкин Ю. Н., Мизонов В. Е.//Хим. пром-сть. 1961. № 8. С. 489—491.
255. Мизонов В. Е., Ушаков С. Г. Аэродинамическая классификация порошков. М.: Химия, 1989. 154 с.
256. Лева М. Псевдооживление. М.: Гостоптехиздат, 1961. 400 с.
257. Донат Е. В.//Хим. и нефтян. машиностр. 1965. № 7. С. 15—18.
258. Юхименко Н. П. Охлаждение и пневмокласификация гранулированных и зернистых материалов в гравитационном полочном аппарате: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1988. 174 с.
259. Тодес О. М.//Применение кипящего слоя в химической промышленности. Л.: ЛДНТП, 1965. С. 4—27.
260. Фридланд М. И. Исследование процесса выноса частиц в аппаратах с ки-пящим слоем: Дис. ... канд-та техн. наук. М. 1962. 276 с.
261. Фридланд М. И.//Хим. и нефтян. машиностр. 1965. № 9. С. 23—25.
262. Zenz F. A., Othmer D. F. Fluidization and fluid Particle Sustems. New York, Reinhold. Publish. Corp., 1960. 401 p.
263. Клаassen П. В. Исследование механизма уноса и классификации частиц в аппаратах с псевдооживленным слоем: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1970. 163 с.
264. Клаassen П. В. и др.//Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. М.: НИИТЭХИМ — НИУИФ, 1977. Вып. 3. С. 1—4.
265. Гришаев И. Г., Кулик Г. С. Исследование работы пневматического клас-сификатора удобрений. М., 1980. 5 с. Деп. в ВИНТИ 01.02.80. № 130.
266. Трусов Б. К. Исследование по увеличению эффективности технологии про-изводства гранулированных минеральных удобрений: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1975. 154 с.
267. Барабашкин В. П. Молотковые и роторные дробилки. М.: Стройиздат, 1963. 142 с.

268. Булычев В. В. Дробильные машины. Свердловск: Metallurgizdat, 1957. 211 с.
269. Дробильно-размольное оборудование: Отраслевой каталог 18-4—81. М.: НИИХИММАШ, 1981. 73 с.
270. Олевский В. А. Конструкции, расчеты и эксплуатация дробилок. М.: Metallurgizdat, 1958. 459 с.
271. А. с. 307805 СССР, МКИ В 02 С 13/06. Измельчитель для переработки материала.
272. А. с. 939071 СССР, МКИ В 02 С 13/02. Роторная дробилка.
273. А. с. 326978 СССР, МКИ В 02 С 13/02. Роторная дробилка.
274. А. с. 407577 СССР, МКИ В 02 С 13/02. Молотковая дробилка.
275. А. с. 1222306 СССР, МКИ В 02 С 13/06. Дробилка ударного действия.
276. Гришаев И. Г., Аристова Е. П. //Тезисы докладов на IV Всесоюз. конф. «Механика сыпучих материалов». Одесса: ОХТИ, 1980. С. 216—217.
277. Бондаренко М. В., Кролевицкий А. П. //Хим. пром-сть. 1981. № 6. С. 354.
278. Гундоров И. М., Гельперин Н. И. //Лакокрасочные материалы и их применение. 1969. № 4. С. 59—62.
279. Рассказов Н. И., Аристова Е. П. //Материалы II Всесоюз. науч. конф. «Современные машины и аппараты химических производств». Чимкент: ЧПИ, 1980. Т. 1. С. 681—684.
280. Геладзе Л. Б. Разработка способов улучшения качества гранул фосфорсодержащих удобрений на основе изучения физико-химических условий их получения: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1979. 188 с.
281. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. 256 с.
282. Кувшинников И. М. Физико-химические основы и технология неслеживающихся фосфорсодержащих удобрений: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1982. 369 с.
283. А. с. 1000445 СССР, МКИ С 05 В 11/10. Способ получения фосфатного покрытия для защиты гранул удобрений.
284. Гришаев И. Г. и др. //Хим. пром-сть. 1984. № 2. С. 90—91.
285. А. с. 715563 СССР, МКИ С 05 С 1/02. Состав для защиты минеральных удобрений.
286. А. с. 239358 СССР, МКИ С 05 С 16/6. Способ получения гранул из исходного жидкого материала.
287. Бахтин Л. А. //Хим. пром-сть. 1970. № 3. С. 206.
288. Lee B. S. e. a. //AJChE J. 1962. V. 8. N 1. P. 53—56.
289. Markwart M., Vanecek V., Drbohlav R. //Brit. Chem. Eng. 1962. V. 7. P. 503—506.
290. Grimmet E. S. //AJChE J. 1964. V. 10. N 5. P. 717—724.
291. Шахова Н. А. и др. //Хим. пром-сть. 1973. № 9. С. 690—693.
292. Евдокимов В. Г. Исследование кинетики гранулообразования в многосекционном аппарате с псевдоожиженным слоем: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1971. 301 с.
293. Фролов В. Ф., Романков П. Г. //ЖПХ. 1962. № 1. С. 80—89.
294. Шахова Н. А., Евдокимов В. Г. //Теор. осн. хим. технол. 1969. Т. 3. № 4. С. 544—550.
295. Нистратов В. И. Исследование машин барабанного типа для получения двухслойных гранул и разработка методики их оптимизационного проектирования: Дис. ... канд-та техн. наук. М., 1980. 221 с.
296. Кислотные методы переработки фосфатного сырья/Е. Л. Яхонтова и др. М.: Химия, 1988. 288 с.
297. Шапкин М. А. и др. Двойной суперфосфат. Л.: Химия, 1987. 216 с.
298. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья/А. Л. Гольдинов и др. Л.: Химия, 1982. 207 с.
299. Илларионов В. В., Смирнова З. Г., Князева К. П. //ЖПХ. 1963. Т. 36. № 2. С. 237—241.
300. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 246 с.

301. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 655 с.
302. Заминян А. А., Рамм В. М. Абсорберы с псевдоожиженной насадкой. М.: Химия, 1980. 184 с.
303. Евграшенко В. В. и др.//Промышленная и санитарная очистка газов. М.: ЦИНТИХимнефтемаш. 1982, № 2. С. 5—6.
304. Тарат Э. Я., Мухленов И. П., Туболкин А. Ф. Пенный режим и пенные аппараты. М. — Л.: Химия, 1977. 303 с.
305. Ковалев О. С. и др. Абсорбция и пылеулавливание в производстве минеральных удобрений. М.: Химия, 1987, 208 с.
306. Матрозов В. И., Семенов П. А., Туманов Ю. В.//Хим. машиностр. 1960, № 3. С. 11—16.
307. Азисов В. М., Николаев А. М.//Труды КХТИ. Казань: КХТИ, 1968, Вып. 37. С. 139—141.
308. Черноземов Н. С., Николаев А. М.//Там же. С. 168.
309. Матрозов В. И., Рамм В. М., Чагина З. В.//Хим. пром-сть. 1965, № 2. С. 126—127.
310. Степанов А. М.//Труды Горьковского политехнического института. Горький: ГПИ. 1969. Вып. 14. С. 19—25.
311. Матрозов В. И.//Массообменные процессы. Л.: Химия, 1965. С. 187—189.
312. Аксельрод Л. С., Мигалинская Л. Н.//Хим. и нефтехим. машиностр. 1968, № 8. С. 14—17.
313. Норкина Л. А., Волгин П. Б.//ЖПХ. 1971. Т. 44. № 1. С. 94.
314. Недоборов Ю. А., Семенов П. А.//Хим. и нефтехим. машиностр. 1972, № 11. С. 7—8.
315. Ужов В. Н.//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1969, Т. XIV. № 41. С. 432—437.
316. Дроневиц Ю. М.//Там же. С. 437—445.
317. Ужов В. Н. и др. Очистка промышленных газов от пыли. М.: Химия, 1981. 392 с.
318. Коузов П. А., Мальгин А. Д., Скрыбин Г. М. Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности. М. — Л.: Химия, 1982. 256 с.
319. Вальдберг А. Б.//Промышленная и санитарная очистка газов. М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1985. № 6. С. 1—3.
320. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
321. Попов Н. П. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. М.: Химия, 1974. 128 с.
322. Жилинский И. Б. и др.//Хим. пром-сть. 1980. № 3. С. 184—186.
323. Залевский А. А., Миц Я. И.//Хим. пром-сть. 1982. № 11. С. 692.
324. Харламов В. В., Несвижский Ф. А.//Хим. пром-сть. 1978. № 12. С. 930—931.
325. Bussensins S.//Technik. 1977. Bd. 32. N 5. S. 288—303.
326. Martin D.//Proc. Eng. 1977. N 4. P. 57—59.
327. Андрианов В. М., Евсюков В. С., Тумин В. М.//Хим. пром-сть. 1980. № 4. С. 242—245.
328. Андрианов В. М., Евсюков В. С., Тумин В. М.//Там же. 1981. № 2. С. 117—120.
329. Горелик Р. А.//Теор. осн. хим. технол. 1981. Т. 15. № 3. С. 471—473.
330. Система технического обслуживания и ремонта оборудования предприятий химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1976. 348 с.
331. Голикевич Т. А. Оценка надежности радиоэлектронной аппаратуры. М.: Советское радио, 1969. 176 с.
332. Козлов В. А., Ушаков И. А. Справочник по расчету надежности аппаратуры радиоэлектроники и автоматики. М.: Советское радио, 1975. 171 с.
333. Липидус А. С.//Хим. и нефтян. машиностр. 1981. № 8. С. 21—23.
334. Гришаев И. Г.//Хим. пром-сть. 1983. № 1. С. 5—8.
335. Гришаев И. Г., Классен П. В., Жданов Ю. Ф.//Хим. пром-сть. 1979. № 2. С. 116—117.

# Предметный указатель

## Абсорберы

- Вентури 151, 152, 257, 258
- гидравлическое сопротивление 256 сл.
- массопередача 260 сл.
- пенные 253 сл.
- с подвижной кольцевой насадкой 252, 253
- расчет 255 сл.
- со стабильным слоем 254, 255
- тарельчатые 256, 257

## Абсорбция 249 сл.

## Автоклав 82

## Адгезия удобрений 234, 236

## Аммиачная селитра 7, 8, 242

## Аммонизатор-гранулятор (АГ) 32, 152, 153, 157

## Аммонизатор-испаритель скоростной (САИ) 79 сл., 132, 133

## Аммонизатор-холодильник барабанный (БАХ) 92 сл.

## Аммонизация (нейтрализация) 75 сл., 84 сл., 89 сл.

## Аммофос 14, 15, 17 сл., 144, 145, 151 сл., 170, 171, 283, 245 сл.

### вязкость пульпы 76, 77

### гигроскопичность 235

### изотермы сорбции 193

### покрытие пленкой 238

### прочность гранул 246

### степень измельчения 228, 229

## Аппараты см. также по названиям:

### Абсорберы, Автоклав и т. д.

### надежность 276 сл.

### эффективность 32, 282

## Аэромиксы 251

## Бабо, правило 122

## Барабанный аммонизатор-холодильник (БАХ) 92 сл.

## Барабанный гранулятор 32, 150 сл. двубарабанный 157

### многосекционный 156

## Барабанный гранулятор-сушилка (БГС) 169, 180 сл., 277

### расчет 183 сл.

### узел загрузки 211

### эффективность 32

## Бентонит 236

## Виброгранулятор 161

## Влажность гранулируемых сред 143 сл.

## Выпаривание 118 сл.

### материальный баланс 123, 124

### тепловой баланс 124, 125

### теплопередача 120 сл.

## Выпарные аппараты

### барботажного типа 131

### контактного типа 130 сл.

### материальный баланс 123, 124

### пленочные 129, 130

### поверхностного типа 123 сл.

### с погружной горелкой 132

### — принудительной циркуляцией 128, 129

### со свободной циркуляцией 127, 128

### тепловой баланс 124, 125, 130, 131

## Вязкость

### пульпы аммофоса 76, 77

### суспензии фосфогипса 100

### филтраты 114

## Газораспределительное устройство 178

## Газы, очистка см. Очистка газов

## Гексафторкремниевая (кремнефтористоводородная) кислота 245 сл.

## Гигроскопичность удобрений 235, 236

## Гидроциклоны 109 сл.

## Глауконит 38

## Гранулирование

### в барабанном грануляторе-сушилке 162 сл.

### зависимость от различных параметров 142 сл.

### методы 134, 135

### окачиванием 135 сл.

### прессованием 198 сл.

### в псевдооживленном слое 169 сл.

### расплавов 185 сл.

### распылением жидкости на поверхность частиц 162 сл.

## Гранулометрический состав, расчет 163, 164, 243

## Гранулообразование 135 сл., 185 сл., 198 сл.

## Гранулятор(ы) см. также по названиям: АГ, БГС и др.

## Грануляторы

барабанные 150 сл., 172 сл.  
лещный для плава 195  
лопастные 152, 153, 159 сл.  
многосекционный 156  
надежность 209 сл.  
с псевдооживленным слоем 172 сл.  
производительность 170, 171  
тарельчатые 152, 153, 157 сл.  
центробежные  
для окатывания 159  
— распыливания плава 194

Грануляционные башни 193 сл.

Грохоты 32, 231, 233

Грохочение 213 сл.

Дарси закон 112

Депрессия гидравлическая, гидростатическая, общая, температурная 122

Диаммофос 170, 171

Диатомиты 236

Дробилки

валковые, молотковые 232, 233

эффективность 32

Дробление 223 сл.

Изотермы сорбции 193

Индикаторы радиоактивности 42, 43, 58, 59

ИТН-аппарат (с использованием тепла нейтрализации) 80

Каолин 236

Карбамид 7 сл., 152, 153, 170, 171, 242

Карбамидо-формальдегидная смола 239, 240

Карбоаммофоска 143, 144, 170 сл., 235

Кинетика

аммонизации гранул 89 сл.

растворения 49 сл.

роста гранул 241 сл.

Классификаторы с псевдооживленным слоем 221

Классификация по размерам 217 сл.

Конденсаторы смешения 125, 126

Кондиционирование удобрений 234 сл.

Константа

скорости аммонизации 89, 90

— роста гранул 163

фильтрования 113

Концентрирование см. Выпаривание

## Коэффициент(ы)

внутреннего трения 202

гигроскопичности 235, 236

гранулообразования 163

диффузии 90

извлечения  $P_2O_5$  67

массопередачи

при абсорбции 260 сл.

в САИ 82

отмывки осадка 68, 115

растворимости 144

сопротивления среды потока 104, 105

сыпучести 199

теплоотдачи 120, 121, 126, 127, 187, 191

теплопроводности 121

формы частиц 106

Кремнефтористоводородная (гексафторкремниевая) кислота 245 сл.

Кристаллизация

из жидкой фазы 37 сл., 53 сл., 68

расплава в потоке воздуха 185 сл.

Кристаллообразование 56 сл.

Критерий

качества продукции 28

параметров надежности 34

Модификаторы для удобрений 234 сл.

Надежность

грануляторов 209

дробильно-сортировочного оборудования 232

оборудования разного 282

параметрическая 34

реакторов 96

Нейтрализация (аммонизация) 75 сл., 84 сл., 89 сл.

Нитрат кальция 170, 171

Нитроаммофос(ка) 144, 152, 153, 165, 170 сл., 193, 235

Нитрофоска 152, 153, 170 сл., 229, 237

Номограмма для расчета

аммонизации кислот 85

холодильников одноярусных 197

Осаждение частиц 99 сл.

в поле силы тяжести 103

под действием центробежных сил 109 сл.

Отстойник, зоны осаждения 108

Охлаждение гранул в аппаратах КС 190 сл.

- Очистка газов
  - от аммиака 248 сл.
  - оксидов азота 248 сл.
  - фтора 245 сл.
- Пенообразование при растворении 44 сл.
- Перемешивание интенсивное 69 сл.
- Пересыщение растворов 45, 61
- Перлит 236
- Плотность
  - гексафторкремниевой кислоты 246
  - порошков
    - модифицированных 236
    - при прессовании 207
  - потока материала 182, 183
  - суспензии фосфогипса 100
- Пневмоклассификация частиц по размерам 217 сл.
- Поверхностно-активные вещества 45 сл., 236, 237
- Поглощение влаги гранулами 137
- Полифосфаты аммония 77, 78, 152, 153, 170, 171
- Прессование 198 сл.
  - давление 206, 207
  - расчет 204, 205
- Прессы валковые 210
- Прибыль, расчет 35, 272 сл.
- Производительность
  - гидроциклонов 111,
  - БГС 172, 182, 183
  - грануляторов КС 170, 171
- Промывка осадка 114 сл.
- Прочность
  - гранул 136, 137, 143, 146
  - прессовок 208
- Псевдооживления кривые 203
- Пылеулавливание 262 сл.
- Пылеуловители
  - мокрые 264 сл.
  - сухие 263, 264
  - расчет 266 сл.
  - эффективность 267
- Разбрызгиватель центробежный секционный 194
- Распыление жидкости, способы 173 сл.
- Растворение 36 сл.
  - расчет 49 сл.
  - стадии 64 сл.
  - схемы 51
- Растворимость
  - компонентов гранул в связующем 143
- Растворимость
  - сульфита кальция 45
  - фосфата аммония 76
- Расчет
  - абсорбции 255 сл.
  - аммонизации 85, 87, 89 сл.
  - барабанного аммонизатора-холодильника (БАХ) 94 сл.
  - барабанного гранулятора-сушилки (БГС) 283 сл.
  - высоты рабочей зоны в аппарате с псевдооживленным слоем 185
  - выпаривания (концентрирования) 120
  - вязкости фильтрата 114
  - гигроскопичности веществ 235
  - гидроциклонов 110, 111
  - гранулирования 140, 141, 149, 150, 163, 164, 183
  - гранулометрического состава 163, 164
  - грохочения 214, 217
  - давления в реакторе 85
  - диаметра гранул 149
  - длины факела газа 87, 186
  - дробления 227 сл.
  - истечения газа в слой 86 сл.
  - концентрирования (выпаривания) 120 сл.
  - коэффициента
    - диффузии при аммонизации 90
    - теплопередачи в расплаве 187
  - кристаллизации 58, 63
  - окатывания гранул 140, 141
  - оптимальной производительности линии 282
  - осаждения частиц 103 сл., 110
  - отмывки осадка 117
  - отстойников 108, 109
  - перемешивания 73 сл.
  - пневмоклассификации частиц по размерам 218 сл.
  - поверхности нагрева 124
  - покрытия гранул пленкой 241, 242
  - прессования 199, 204, 205
  - прибыли 35, 272 сл.
  - пылеулавливателей 266 сл.
  - разделения суспензий 117
  - размера гранул 244
  - разности температур полезной 125
  - распределения частиц по размерам 231
  - растворения 49 сл.
  - расхода пара и тепла 124, 130, 131
  - реакторов нейтрализации 82 сл.
  - реакционной камеры 82, 83
  - скорости
    - аммонизации 89, 90
    - осаждения частицы одиночной 105



Расчет  
   скорости  
     поглощения аммиака 89 сл.  
   сопротивления потоку жидкости 103 сл.  
   состава суспензии фосфогипса 99, 100  
   степени  
     дробления 230  
     превращения при аммонизации 90  
   сушки пульпы 168, 169  
   температуры кипения растворов 85, 122  
   теплообмена при кристаллизации плава 186 сл.  
   теплопередачи при кристаллизации 120  
   фильтрования 112 сл.  
     газов 89  
     жидкости 112 сл.  
   холодильников гранул 197, 198  
   частоты вращения мешалки 75  
     потока 74  
   эффективности производства 28 сл.  
 Реактор(ы)  
   двуступенчатый 82  
   надежность 96 сл.  
   трубчатый 78, 79, 81 сл.  
   U-образный 79  
   эффективность 32  
 Риттингера теория 228  
  
 Седиментация суспензии фосфогипса 99 сл.  
 Селадонит 38  
 Системы технологические  
   производительность 282  
   структура 23, 24  
   эффективность функционирования 28 сл.  
 Скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) 79 сл., 132, 133  
 Скорость  
   осаждения частиц 101 сл., 105  
   прессования 201 сл.  
   прокатки 205  
   растворения 40 сл.  
   роста кристаллов 56 сл.  
 Скрубберы 264 сл., 268  
 Слеживаемость 235 сл.  
 Сложно-смешанные удобрения 170, 171  
 Смесители, эффективность 32  
 Сорбция, изотермы 193  
 Степень  
   пересыщения 45  
   превращения при аммонизации 90  
   растворения 39, 40, 43, 44

Стефана уравнение 186  
 Стокса  
   закон 105  
   число 266  
 Сульфат  
   аммония 152, 153, 170, 171  
   кальция см. Фосфогипс  
   марганца 170, 171  
   цинка 170, 171, 242  
 Суперфосфат  
   двойной 10, 14, 37, 39, 41, 42, 137, 151, 170 сл., 193, 228, 229, 239  
   простой 9, 12, 37, 39, 40, 144, 146, 151, 193, 228, 229  
   — аммонизированный 152, 153, 235  
 Суспензии  
   концентрирование 119, 120  
   свойства 99 сл.  
   фильтрование 112 сл.  
 Сушка пульпы 167 сл.  
 Схема(ы) производства  
   аммиачной селитры 7  
   аммофоса 18 сл.  
   карбамида 10, 11  
   комплексных удобрений 14, 15, 17 сл.  
   суперфосфата  
     двойного 14  
     простого 12  
   фосфорной кислоты 13  
   хлорида калия 15, 16  
 Съем фосфогипса удельный 66  
 Сыпучесть зернистых материалов 199 сл.

Таблетирующие машины 210  
 Температура  
   гранулирования окатыванием 142  
   кипения растворов 122  
   псевдооживленного слоя, теплоносителей 170 сл.  
 Теплоемкость гексафторкремниевой кислоты 246  
 Теплообмен  
   между жидкостью и гранулой 167  
   — расплавом и потоком воздуха 185  
   — гранулой и воздухом 190  
   — жидкостью и греющей поверхностью 120 сл.  
 Теплопроводность материалов 121  
 Тетрафторид кремния 245 сл.  
 Тукосмеси 152, 153

Уравнения расчетные см. Расчет

**Фактор формы частиц** 104

**Фильтрование**  
суспензий 112 сл.  
фосфогипса 66

**Фильтры**  
карусельные 103  
электрофильтры 69 сл.

**Фосфаты аммония см.** Аммофос, Ди-аммофос, Полифосфаты аммония

**Фосфогипс**  
кристаллизация 53 сл., 68  
модификации 53  
растворимость 45, 54 сл.  
суспензии 99 сл.  
тиксотропные свойства 225

**Фосфорная кислота экстракционная**  
9, 10, 13, 38, 42 сл., 118, 119,  
247, 249 сл.

**Фтор, фторид водорода, выделение**  
в газовую фазу 245 сл.

**Фурье** уравнение 186

**Хлорид калия** 11, 13, 15, 16, 170, 171,  
238

**Циклоны** 263, 264, 266

**Экстракторы** 69 сл.

**Электрофильтры** 264

**Эффективность**  
грануляторов барабанных 32  
грохочения 215  
классификации частиц по размерам 222, 223  
модификаторов удобрений 236, 237  
прессования 209  
производства 28 сл.  
реакторов 32  
систем технологических 28 сл.  
смесителей 32