

Е61
К-95

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. С.М.КИРОВА

На правах рукописи

Р.О. К у у с и к

ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТОВ В
ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Об.340 - технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Таллин 1 9 7 1

661
K-95

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. С.М.КИРОВА

На правах рукописи

2580 ар.

Р.О. Куусик

ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТОВ В
ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

05.340 - технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Таллин 1971



Работа выполнена при Таллинском политехническом институте.

Научный руководитель -

канд. техн. наук, доцент М.А. Вейдерма .

Официальные оппоненты -

доктор техн. наук, профессор Н.Н. Постников ,

канд. техн. наук, доцент А.И. Тетеревков .

Ведущее предприятие -

Ордена Трудового Красного Знамени Маардуский химический комбинат .

Автореферат разослан " _____ " 1971 г.

Защита диссертации состоится " _____ " 1971 г.
на заседании Ученого совета Белорусского технологического института им. С.М. Кирова, г. Минск, ул. Свердлова, 13-а, корпус IV, ауд. 220.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета.

Замечания и отзывы по данной работе просим направлять в адрес Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета
канд. техн. наук, доцент

 И.М. Плехов

Поставленные перед химической промышленностью задачи по увеличению производства минеральных удобрений и кормовых фосфатов требуют разработки интенсивных методов их производства и привлечения к переработке новых источников сырья. По решению июльского пленума ЦК КПСС 1970 года выпуск кормовых фосфатов предусматривается увеличить к 1975 году до трех миллионов тонн в год. Основную долю из них составляет обесфторенный фосфат, который получается путем обработки природного фосфата водяным паром при температуре 1200 - 1500 °С.

Производство обесфторенных фосфатов в СССР организовано в настоящее время из апатитового концентрата методом спекания его во вращающихся печах, а также из фосфоритов Кара-Тау сплавлением их в циклонных камерах. Вращающиеся печи являются относительно экстенсивными аппаратами, обладающими ограниченными возможностями интенсификации процесса, а циклонные камеры предназначены в первую очередь для переработки низкотемпературных фосфатов. Поэтому представляет интерес выдвинутое С.И. Вольфовичем и И.Хедвалл предложение о проведении процесса гидротермической переработки фосфатов в псевдооживленном слое. Последний метод особо перспективен при использовании более высокотемпературных концентратов апатита и оболовых фосфоритов Эстонской ССР и Ленинградской области. Запасы последних, особенно в пределах Эстонской ССР, являются значительными. На их базе можно удовлетворить потребности Прибалтики и прилегающих к ней районов не только в кормовых фосфатах, но и в фосфорных удобрениях.

Исследование гидротермической переработки оболочковых фосфоритов начато в 1962 году в Таллинском политехническом институте и в Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ). В результате первых работ дан термодинамический и физико-химический анализ процесса, установлено влияние некоторых параметров на кинетику обесфторивания концентрата маардуского фосфорита и его смеси с апатитовым концентратом, дана характеристика продукта. Установлена возможность проведения этого процесса в печи кипящего слоя и показана эффективность добавления к фосфориту раствора фосфорной кислоты. Положительные результаты этих работ обосновали расширение и углубление исследований в этой области.

Задачами настоящей работы является детальное исследование обесфторивания оболочковых фосфоритов в псевдооживленном слое, разработка зависимости между параметрами процесса, углубление знаний о роли отдельных стадий процесса и взаимосвязи физико-химической характеристики сырья с условиями получения качественного продукта. Поставлена задача разработать оптимальные параметры и технологическую схему процесса при проведении его на непрерывнодействующей установке, представить рекомендации по его расчету и аппаратному оформлению, выдать исходные данные для проектирования заводской опытной установки и технико-экономической оценки производства. В качестве сырья наряду с маардуским флотационным концентратом впервые использовался концентрат Кингисеппского месторождения.

Содержание диссертации

Диссертация состоит из шести глав.

В первой главе изложено состояние теории и практики гидротермической переработки природных фосфатов. На основе литературных данных приводится характеристика оболочкового фосфорита как объекта гидротермической переработки, рас-

Сматриваются результаты работ по его обесфториванию, об-суждаются возможности метода псевдоожигения при интенсифи-кации данного процесса.

Во второй главе представлена физико-химическая и тер-мическая характеристика примененных образцов сырья, описа-ны методика и результаты исследования грануляции фосфори-та и гидродинамики псевдоожигения полученных гранул.

В третьей главе излагаются описание аппаратуры и ре-зультаты изучения кинетики обесфторивания оболочных фосфо-ритов с применением классического метода исследования для определения, главным образом, наиболее существенных пара-метров процесса и реальных интервалов их варьирования.Гла-ва завершается разработкой математического описания про-цесса на базе метода многофакторного планирования экспери-ментов и анализом полученных уравнений.

Описываемые в четвертой главе исследования направлены на уточнение роли химической и диффузионной кинетики и теплопередачи в общем протекании процесса, на установление лимитирующей стадии его и закономерностей, которым она под-чиняется. Излагаются результаты по определению структур-ных характеристик гранул и изменений в них при нагревании и обесфторивании. Дана физико-химическая характеристика продукта.

В пятой главе изложены результаты исследования осо-бенностей процесса на непрерывнодействующей лабораторной установке, возможностей усовершенствования печи кипящего слоя и улучшения технико-экономических показателей произ-водства.

В шестой главе описывается предложенная технологиче-ская схема, приведены перечень вопросов, подлежащих уточ-нению на заводской опытной установке, и технико-экономиче-ская оценка процесса.

Диссертация завершается выводами и списком литературы.

Сырье, его подготовка и гидродинамика псевдо-
ожжения

В качестве основного исходного сырья использовались два образца флотационного концентрата Маардуского химического комбината (содержащие, соответственно, 26,00 и 27,75% P_2O_5 , 37,90 и 40,10 % CaO , 2,54 и 2,09 % R_2O_3 , 2,52 и 2,75 % F , 23,45 и 20,36 % н.о.) и один образец Кингисеппского комбината (27,80 % P_2O_5 , 42,00 % CaO , 1,52 % P_2O_3 , 3,09 % MgO , 2,81 % F , 15,91 % н.о.). В сравнительных опытах были использованы апатитовый концентрат и продукты доизмельчения образцов фосфорита стандартного помола. Для изготовления растворов грануляции служили сульфитно-спиртовая барда (ССБ) марки КБЖ и фосфорная кислота (термическая и экстракционная из апатита). Температуры деформации и плавления кингисеппского фосфорита, из-за большего содержания в нем MgO , в среднем на 40–70 °С ниже чем у маардуского фосфорита. При добавлении к фосфоритам фосфорной кислоты (до снижения весового соотношения $CaO : P_2O_5$ в шихте 1,18) эти температуры повышаются на 30–60 °С, но указанный разрыв сохраняется.

Для достижения гомогенности сырьевой шихты, устойчивого псевдоожжения и уменьшения пылеуноса требуется грануляция порошковидного сырья. Гранулы должны иметь достаточную механическую прочность и высокую термо- и износостойкость.

Опыты грануляции проводились на дисковом грануляторе диаметром 550 мм с применением в качестве связующих: реагентов растворов ССБ и фосфорной кислоты. Установлено, что достаточно прочные и жаростойкие гранулы получаются при дозе 3,5–4,5 % сухого ССБ от веса фосфорита, что соответствует (при оптимальном влагосодержании гранул 10–12 %) концентрации раствора 20–25 %. При применении термической фосфорной кислоты таких гранул получить не удалось. С использованием экстракционной фосфорной кислоты, благодаря наличию в ней примесей, были получены прочные гранулы, особенно при условии предварительного смешения фосфорита с частью кислоты. Концентрация последней определяется химическим составом

фосфорита, количеством ретур и необходимым соотношением $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в гранулах и составляет 20–32 % P_2O_5 . При оптимальных условиях грануляции выход гранул размером 1–5 мм составляет 80–85 %. В случае обработки ранее высушенных гранул в псевдоожиженном слое пылеунос за счет их истирания не превышал 2 %. Сушку гранул следует проводить при умеренных температурах и скоростях. Исследование грануляции завершилось определением константы гранулятора при его непрерывной работе.

На лабораторной установке кипящего слоя проведено экспериментальное определение критических скоростей псевдоожижения фосфоритных гранул в токе воздуха. Для расчетного определения их применена формула, разработанная О.М. Тодес с сотрудниками. Сопоставление опытных и расчетных данных показало пригодность этой формулы, с учетом действительной начальной порозности неподвижного слоя ($\varepsilon = 0,45$). Для графического расчета параметров псевдоожижения фосфоритных гранул, как в низкотемпературных, так и в высокотемпературных условиях, составлена номограмма. Критические скорости для фосфоритных гранул размером в пределах 1–5 мм находятся в пределах 1–3 м/сек, а оптимальные в пределах 3–6 м/сек.

Кинетика и математическое описание процесса

Исследование кинетики процесса проведено в крупнолабораторной печи с сжиганием бытового газа в кипящем слое фосфатных гранул. Печь имела шахту (размерами 122x82 мм) из шамотных кирпичей, устройства для подачи газового топлива и воздуха, измерения температуры и взятия проб, дозаторы и трубы для загрузки и выгрузки гранул, систему отвода отходящих газов и улавливания пыли. Примененные газораспределительные решетки (пористая керамическая и типа труба в трубе), изготовленные по рекомендациям Института газа АН УССР и ДОННИИЧЕРМЕТА, обеспечивали, как показали специальные измерения, равномерное распределение температуры в объеме кипящего слоя.

Кинетику обесфторивания фосфата изучали в периодических условиях в окислительной среде при температурах 1150 - 1450 °С. Пробы продукта отбирали через 5, 10, 20 и 30 минут с начала эксперимента и анализировали на содержание остаточного фтора. По результатам анализов вычисляли коэффициент обесфторивания.

Эксперименты показали, что наибольшее влияние на кинетику обесфторивания фосфорита оказывают температура и количество добавляемой фосфорной кислоты. Без применения фосфорной кислоты максимальная температура устойчивого процесса обесфторивания кингисепского и маардуского фосфоритов составляла, соответственно, 1250 и 1300 °С, а необходимое время для получения при этом продукта с содержанием фтора менее 0,2 % - 30-35 и 20-25 минут. Добавка фосфорной кислоты в оптимальном количестве (до снижения соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ до 1,18), определенном ранее, позволила, благодаря повышению температур деформации и плавления фосфорита, проводить процесс обесфторивания этих фосфоритов соответственно при 1300 и 1350 °С. Кондиционные по фтору продукты получались при этом в среднем за 5 минут. При равных условиях добавка фосфоритной кислоты значительно повышает интенсивность процесса. Например, добавлением ее к маардускому фосфориту (до $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,18$) время обработки, необходимое для достижения определенной степени обесфторивания при 1300 °С, сокращается более чем в 3 раза. При температуре ниже 1150-1170 °С в течение 30 минут кондиционно по содержанию фтора продукта получить не удалось.

При использовании в опытах гранул узкой фракции установлено небольшое снижение коэффициента обесфторивания с увеличением размера гранул. Однако некоторая сепарация их в кипящем слое ведет, при применении широкой фракции (1-5 мм), к нивелированию степени превращения в разных фракциях. Влияние тонны помола исходного фосфорита в изученных пределах является незначительным. Величина ее, установленная ГОСТом 5716-65 (остаток на сите 0,18 мм не более 10 %), является достаточной. Увеличение содержания водяных паров в газовой

фазе свыше 12-18 %, т.е. количества, образовавшегося при сжигании газа с коэффициентом избытка воздуха 1,0-1,5, заметного ускорения процесса не вызывает.

Из результатов сравнительных опытов следует, что оболочковые фосфориты обесфториваются при значительно более низких температурах, чем апатитовый концентрат. Например, 95 %-ное обесфторивание апатита с добавкой фосфорной кислоты ($\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,23$) достигается только при 1450 °C за 20 минут.

На основе исследования кинетики обесфторивания оболочковых фосфоритов можно предложить оптимальные условия высокоинтенсивного процесса в печи кипящего слоя: гранулы размером 1-5 мм, полученные из стандартного по тонине помола фосфорита с добавкой экстракционной фосфорной кислоты ($\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,15-1,20$), обрабатываются при 1250-1300 °C при содержании в газовой фазе водяных паров свыше 10-12 %.

В диссертации поставлена задача установления количественных зависимостей между степенью обесфторивания фосфорита (y) и основными параметрами процесса в виде уравнений регрессии второй степени без квадратичных членов. Параметрами служили: температура в слое (x_1), °C, продолжительность опыта (x_2), мин., весовое соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в материале (x_3), размер гранул (x_4), мм, число псевдооживления (x_5), содержание водяных паров в газовой фазе (x_6), %.

При постановке опытов использовали метод многофакторного планирования эксперимента. Составлена полуреплика матрицы планирования типа 2^6 с генерирующим соотношением $x_6 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$, позволяющая несмещенно оценивать как основные эффекты, так и все двойные эффекты взаимодействия. Интервалы варьирования параметров определены по данным изложенных выше экспериментов с учетом экспериментальных возможностей. Условия обесфторивания маардуского фосфорита (26 % P_2O_5) приведены в таблице, условия опытов с кингисеппским фосфоритом отличались от них по температуре и соотношению $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ - температура варьировалась в интервале 1140-1240 °C, соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в пределах 1,19 - 1,55.

Условия обесфторивания маардуского фосфорита

Обозначение переменных	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Нулевой уровень (x_{i_0})	1250	15	1,347	2-3	3,1	13
Нижний уровень ($x_{i_{\min}}$)	1200	5	1,235	1-2	2,7	10
Верхний уровень ($x_{i_{\max}}$)	1300	25	1,46	3-4	3,5	16

Результаты опытов обрабатывались на ЭВМ "Минск-22". Статистический анализ результатов с применением критериев Стьюдента и Фишера позволил исключить малые эффекты и заключить, что аппроксимация результатов обесфторивания оболочковых фосфоритов следующими уравнениями (названными соответственно линейным и логарифмическим) является достаточно правдомерной:

а) для маардуского фосфорита

$$y = 85,22 + 6,52x_1 + 7,97x_2 - 5,47x_3 - 2,07x_4 + 1,60x_5 + 0,18x_6 - 3,35x_1x_2 + 0,62x_1x_3 + 0,66x_1x_6 + 2,91x_2x_3 + 0,72x_2x_4 - 0,45x_2x_5 + 0,44x_2x_6 + 0,47x_3x_6 \quad (1)$$

$$\ln y = 4,43 + 0,083x_1 + 0,104x_2 - 0,070x_3 - 0,024x_4 + 0,021x_5 + 0,002x_6 - 0,049 x_1x_2 + 0,015x_1x_3 + 0,008x_1x_6 + 0,042x_2x_3 + 0,011x_2x_4 - 0,008x_2x_5 + 0,007x_2x_6 + 0,005x_3x_6 \quad (2)$$

б) для кингисеппского фосфорита

$$y = 76,80 + 7,16x_1 + 11,89x_2 - 8,70x_3 - 2,14x_4 + 0,12x_5 + 0,55x_6 - 2,28x_1x_2 + 0,68x_1x_3 - 1,93x_1x_4 - 0,43x_1x_6 + 3,11x_2x_3 + 1,35x_2x_4 + 0,62x_3x_5 - 0,70x_4x_5 - 1,02x_5x_6 \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 \ln y = & 4,31 + 0,103x_1 + 0,169x_2 - 0,127x_3 - 0,031x_4 + \\
 & + 0,002x_5 + 0,008x_6 - 0,47x_1x_2 + 0,023x_1x_3 - \\
 & - 0,023x_1x_4 - 0,006x_1x_6 + 0,062x_2x_3 + 0,023x_2x_4 - \\
 & - 0,009x_3x_4 + 0,009x_3x_5 - 0,009x_4x_5 - \\
 & - 0,011x_5x_6 .
 \end{aligned} \tag{4}$$

Параметры в этих условиях применяются в нормализованном виде, т.е.

$$x_i = \frac{2x_i^* - (x_{i\text{макс}} + x_{i\text{мин}})}{x_{i\text{макс}} - x_{i\text{мин}}} \text{ для уравнений (1) и (3)}$$

$$x_i = \frac{2\ln x_i^* - (\ln x_{i\text{макс}} + \ln x_{i\text{мин}})}{\ln x_{i\text{макс}} - \ln x_{i\text{мин}}} \text{ для уравнений (2) и (4)},$$

где x_i^* обозначает натуральное значение параметра.

Уравнения (1-4) позволяют рассчитывать степень обесфторивания фосфорита в пределах примененных интервалов варьирования. Анализ уравнений и сравнение рассчитанных по ним результатов с экспериментальными показал, что при необходимости получить информацию по всей поверхности отклика более точными являются логарифмические уравнения. Линейные уравнения могут быть применены для расчета степени превращения на концах интервалов варьирования параметров, для оценки влияния отдельных параметров и раскрытия физической сущности эффектов взаимодействия.

По полученным уравнениям содержание водяных паров в газовой фазе оказалось в изученном диапазоне незначимым фактором. Для кингисеппского фосфорита таким же являлась скорость газового потока. Кроме того, значения основных эффектов параметров x_1-x_4 , а также число значимых взаимодействий в уравнениях для кингисеппского фосфорита больше, чем для маардуского. Это объясняется в основном более низким температурным уровнем при обработке кингисеппского фосфорита.

Механизм процесса и характеристика
продукта

Скорость процесса обесфторивания может быть лимитирована: 1) скоростью химической реакции, 2) диффузией газообразных реагентов от газового потока к поверхности гранулы и обратно, 3) диффузией газообразных реагентов внутри гранулы, 4) условиями подвода тепла, необходимого для подогрева частицы до температуры процесса и проведения эндотермической реакции.

Для определения лимитирующей стадии процесса обесфторивания фосфоритов в печи кипящего слоя использован кинетический анализ экспериментальных данных с применением уравнения Ерофеева (5)

$$y = 1 - \exp(-K_1 \cdot \tau^n), \quad (5)$$

а также уравнений Яндера (6) и Гинстлинга-Броунштейна (7), предложенных для описания процессов, лимитируемых диффузией газообразного реагента сквозь слой продукта реакции:

$$1 - \sqrt[3]{1-y} = K_2 \sqrt{\tau} \quad (6)$$

$$1 - \frac{2}{3}y - \sqrt[3]{(1-y)^2} = \frac{K_3}{R^2} \cdot \tau, \quad (7)$$

в которых y - степень обесфторивания в весовых долях,

τ - время с начала опыта,

R - радиус гранул,

n, K_1, K_2, K_3 - константы.

На основе полученных значений кинетического коэффициента n ($n < 1$), температурного коэффициента константы скорости реакции γ ($\gamma = 1, 1-1, 2$ на 10°C) и несоответствия экспериментальных данных уравнениям, описывающим кинетику процессов в кинетической области, заключено, что лимитирующей стадией процесса в примененном диапазоне температур не является химическая реакция. Установленное несуществен-

ное влияние гидродинамических условий на скорость обесфторивания свидетельствовало о том, что лимитирующей стадией процесса не является и внешняя диффузия. На основе расчетов теплоотдачи от горячего газа к гранулам фосфорита и теплопроводности внутри гранулы, а также значения теплового критерия Био, сделав вывод, что теплопередача является существенным, но в условиях псевдоожиженного слоя не лимитирующим фактором процесса. Соответствие экспериментальных данных уравнениям (6) и (7), а также уравнению (8)

$$\frac{\tau}{\tau_k} = 1 - 3(1-y)^{\frac{1}{3}} + 2(1-y)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

представляющему гетерогенный некаталитический процесс в системе газ-твердое тело, лимитируемый диффузией в твердом теле, позволило в итоге заключить, что обесфторивание оболочек фосфоритов в псевдоожиженном слое, в изученном диапазоне параметров, лимитируется внутренней диффузией в гранулах фосфорита. Это подтверждается также порядком реакции (I), определенным методом графического дифференцирования.

В целях количественного описания внутренней диффузии проведено исследование распределения остаточного фтора в гранулах. Для послойного снятия материала с поверхности гранул использовался специальный прибор-истиратель. Результаты исследования гранул маардуского фосфорита (27,75% P_2O_5) с добавкой фосфорной кислоты показали, что степень обесфторивания имеет максимальное значение в пограничном слое и снижается по мере углубления в гранулу. При приближении к ядру она становится в меньшей мере зависимой от расстояния с поверхности, а в центральной части гранулы почти не меняется. При представлении указанной зависимости в полулогарифмических координатах $\ln y = f(x)$, где x обозначает расстояние с поверхности гранулы, экспериментальные точки укладываются на прямые линии. Поскольку эти

* В уравнении (8) τ_k обозначает время, необходимое для полного превращения материала.

линии ломанные, можно предполагать существование нескольких зон (в общем случае трех) с различными концентрационными градиентами. В поверхностной зоне этот градиент является наибольшим, затем следуют средняя зона с меньшим градиентом и внутренняя зона с постоянным содержанием фтора. При средних степенях обезфторивания превалирует средняя зона, с увеличением ее расширяется внутренняя зона. В гранулах фосфорита, полученных с добавкой ССБ, число зон меньше. В гранулах апатита, в отличие от фосфорита, степень обезфторивания при углублении в гранулу резко снижается и в центральной части ее приближается к нулю.

Степень обезфторивания в грануле, в зависимости от расстояния с поверхности, определяется по уравнению

$$y = \exp(a + bx), \quad (9)$$

где a и b являются эмпирическими коэффициентами, зависящими от температуры и времени обработки, от вида и состава фосфата. В диссертации определены коэффициенты уравнения (9) для различных зон и пределы существования последних.

Изменение степени превращения фосфата при углублении в гранулу было подтверждено иммерсионным анализом. В ядре частично обезфторенных гранул показатель преломления фосфатных частиц примерно соответствовал величине этого показателя у исходного фосфорита, а в периферийной части гранул был выше и совпадал с величиной его у $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Основываясь на подобии тепло- и массообменных явлений и интерпретируя исследуемый процесс в аспекте внутренней задачи, нами определен коэффициент диффузии в гранулах, используя графическое решение уравнения

$$1 - y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2} \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \cdot \frac{D \cdot \tau}{R^2}\right), \quad (10)$$

в котором D обозначает коэффициент диффузии в $\text{м}^2/\text{сек}$, $\mu_n = n\pi$. Полученный коэффициент диффузии составлял $(3-9) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{сек}$. При этом, величина его в гранулах фосфорита, полученных с ССБ, примерно в 2 раза меньше, чем

в гранулах с добавкой фосфорной кислоты, а в гранулах апатита на порядок меньше. Сравнение расчетного и экспериментально определенного распределения фтора в грануле показало, что коэффициент диффузии в поверхностном слое гранулы ниже, а в объеме ее выше. Благодаря проведенному исследованию и определению коэффициентов диффузии стало возможным подтвердить положение о внутренней диффузии как лимитирующей стадии процесса и определить расчетом необходимое время для обесфторивания гранул оболочных фосфоритов в псевдосжиженном слое.

Условия диффузии газобразных реагентов в твердых частях зависят во многом от структуры последних. При исследовании физической структуры гранул применялись методы электронной микроскопии, кристаллооптического анализа, определения истинной и кажущейся плотностей, порометрии.

Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что имеющиеся в исходном материале рыхлые агрегаты (размером 0,5–5,0 мк) в ходе прокаливания уплотняются и увеличиваются в размере до 10–15 мк и более. Обесфторивные продукты имеют четкопроявленную кристаллическую структуру.

Кристаллооптическим анализом гранул, путем наблюдения их шлифов под микроскопом, установлено резкое различие в размерах и распределении пор в образцах, полученных с применением ССБ и фосфорной кислоты. В последних много макропор размером 0,2–0,3 мм, которые сосредоточены в основном в центральной части гранулы. Наружная оболочка этих гранул является относительно плотной. В гранулах с добавкой ССБ преобладают относительно мелкие поры, которые распределены равномерно по всему их сечению. Наименьшей пористостью обладают гранулы апатитового концентрата.

По данным определений истинной и кажущейся плотностей пористость гранул оболочных фосфоритов с добавкой фосфорной кислоты составляет 0,34–0,38, а с применением ССБ – 0,22–0,30. При прокаливании и обесфторивании пористость гранул достигает 0,5 и более.

По данным ртутной порометрии пористость гранул, полученных с добавкой фосфорной кислоты и ССБ, увеличивается при прокаливании и обесфторивании, соответственно от $0,135 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,208 \text{ см}^3/\text{г}$ и от $0,225 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. В основном пористость увеличивается за счет развития пор радиусом более $0,5 \text{ мк}$ и менее $0,01 \text{ мк}$. У образцов, обесфторенных при температуре 1300°C , наблюдается некоторое уменьшение пористости, за счет заполнения части пор жидкой фазой. В гранулах апатита поры радиусом $0,01-1,0 \text{ мк}$ практически отсутствуют, а при их термической обработке изменений в пористости и распределении пор по размерам не наблюдается.

Полученные данные позволили объяснить особенности диффузии в гранулах различного вида и указать на взаимосвязь между структурой гранул и скоростью их обесфторивания. Увеличение пористости гранул является влиятельным средством интенсификации процесса обесфторивания природных фосфатов.

По данным химического анализа обесфторенный фосфат из оболочковых фосфоритов практически полностью растворяется в $0,4\%$ -ном растворе соляной кислоты. Растворимость его в 2% -ном растворе лимонной кислоты зависит от состава шихты и температуры процесса и составляет в среднем $40-60\%$ (от содержания общей P_2O_5). Продукт, полученный из флотационных концентратов оболочковых фосфоритов, содержит, в зависимости от величины добавки фосфорной кислоты, $28-35\%$ P_2O_5 , растворимой в $0,4\%$ -ном растворе HCl и менее $0,1-0,2\%$ фтора. Рентгенографический и иммерсионный анализ продукта показал, что фосфат представлен в нем в основном β -трикальцийфосфатом.

Поставленные в 1966-1967 гг. в Эстонской сельскохозяйственной академии и в Эстонском научно-исследовательском институте животноводства и ветеринарии опыты кормления показали полную пригодность данного продукта в качестве минерального корма для крупного рогатого скота. Он равноценен костяной муке и не оказывает на животных никакого вредного действия. По агрохимической эффективности, соглас-

но данным Эстонского научно-исследовательского института земледелия и мелиорации, на дерново-подзолистых почвах он равен, а на дерново-карбонатных почвах уступает суперфосфату.

Испытания на непрерывнодействующей установке,
возможности усовершенствования процесса

2850 ap.

Эксперименты на непрерывнодействующей установке кипящего слоя с применением гранул фосфорита, полученных с фосфорной кислотой ($\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,19 - 1,29$), подтвердили возможность получения продукта со стабильным средним содержанием фтора. Степень обесфторивания фосфата зависела, кроме состава сырья, в основном от температуры процесса и нагрузки аппаратуры. Максимальная удельная производительность, при которой еще был получен стандартный продукт, составляла $1,35 \text{ т/час}$ с 1 м^3 кипящего слоя (при $1300 - 1320 \text{ }^\circ\text{C}$). Среднее статическое время пребывания частиц в печи было при этом 19 минут, что в несколько раз больше, чем потребовалось в периодических условиях. Тепловые напряжения достигли в среднем $40-60 \text{ млн кдж/час}$ на 1 м^3 объема кипящего слоя или $4-6 \text{ млн. кдж/час}$ на 1 м^2 решетки. Содержание фтора в отходящих из печи газах составляло $0,7-1,7 \text{ г/лм}^3$, в основном фтор представлен фтористым водородом.

Химическими анализами и визуальными наблюдениями (по цвету гранул) установлено, что увеличению интенсивности непрерывнодействующей печи препятствует просок свежих гранул к выходу. Анализ экспериментальных данных с использованием известных формул, описывающих распределение частиц по времени пребывания их в аппарате кипящего слоя, показал закономерность полученных результатов и перспективность секционирования печи. Действительно, установкой в ней перегородки, разделяющей объем кипящего слоя на две равные части, удалось повысить удельную производительность с $0,92$ до $1,56 \text{ т/м}^3 \text{ час}$ и снизить время пребывания от $28,5$ до 14 минут (при $1290-1300 \text{ }^\circ\text{C}$). В пересчете на

полный объем интенсивность работы печи кипящего слоя должна в 10-15 раз превышать этот показатель у вращающейся печи.

В диссертации показана возможность расчета степени обесфторивания оболочковых фосфоритов в непрерывнодействующей печи кипящего слоя по результатам периодических испытаний, используя уравнение Куни и Яги:

$$1-y = \sum_{R=0}^{R_m} \left\{ \frac{1}{5} \frac{\tau(R_i)}{\tau_0} - \frac{19}{420} \left[\frac{\tau(R_i)}{\tau_0} \right]^2 + \frac{41}{4620} \left[\frac{\tau(R_i)}{\tau_0} \right]^3 - \dots \right\} \frac{Q(R_i)}{Q}, \quad (II)$$

- где $\tau(R_i)$ - отмечает время полного превращения частиц размером R_i ,
 Q - количество твердого материала, поступающего в аппарат в единицу времени,
 $Q(R_i)$ - количество в нем частиц размером R_i .

Полученные данные свидетельствуют о возможности значительной интенсификации процесса обесфторивания фосфоритов применением печи кипящего слоя взамен вращающейся. Однако процесс остается связанным с большим расходом топлива и необходимостью утилизации тепла отходящих газов. Поэтому представляет большой интерес использование для данного процесса многозонной печи кипящего слоя, работающей по принципу противоточного теплообменника, подобно уже применяемым при обжиге известняка, фосфоритов и т.д. Проведенные по методике В.М. Дементьева расчеты показали, что в этом случае, благодаря более полному использованию тепла в печи, удается значительно снизить расход топлива. Например, при применении трехзонной печи (с одной зоной подогрева фосфорита и одной зоной охлаждения продукта) вместо однозонной, расчетный удельный расход условного топлива снизится с 206 до 66 кг/т, а температура отходящих газов и продукта с 1300 °С, соответственно, до 480 ° и 805 °С. Одновременно, поскольку при этом в зону обесфторивания поступает подогретый и химически более подготовленный фосфат (проходящий подсушку, дегидратацию и частичное разложение), интенсив-

ность печи повышается с 1,1 до 3,5 т/час на 1 м² ее сечения. Дальнейшее увеличение числа зон до 4-5 способствует еще большему улучшению показателей процесса и делает возможным отказ от установки котлов-утилизаторов.

Технологическая и технико-экономическая оценка

В результате проведенной работы конкретизирована технологическая схема, аппаратура и технико-экономические показатели процесса обесфторивания оболочных фосфоритов с применением метода псевдооживления. В качестве основного агрегата рекомендуется применять трех-четырёхзонную печь кипящего слоя.

Предполагаемые расходные коэффициенты на 1 тонну продукта в натуре составляют: фосфоритного концентрата 1,02 - 1,05 т, фосфорной кислоты (в пересчете на P₂O₅) 55-85 кг, условного топлива 120-180 кг.

На основе полученных результатов совместно с НИУИФ выданы исходные данные для проектирования промышленной опытной установки. Последняя в настоящее время строится по проекту ЛЕННИИГИПРОХИМа на Маардуском химическом комбинате. Определены основные вопросы, подлежащие уточнению в ходе освоения новой технологии.

Сооружение цеха по предложенной технологии должно давать (по расчетам ЛЕННИИГИПРОХИМа) значительную экономию в капитальных вложениях и эксплуатационных затратах по сравнению с применением вращающихся печей. Сопоставление ориентировочной себестоимости продукта в условиях Маардуского химического комбината с отпускной ценой кормового фосфата из апатита свидетельствует о рентабельности гидротермической переработки оболочных фосфоритов по предложенной технологии.

В ы в о д ы

1. Разработаны оптимальные условия грануляции концентратов оболочных фосфоритов на дисковом грануляторе с применением растворов фосфорной кислоты и сульфитно-спиртовой барды.

2. В результате исследования гидродинамики псевдоожижения фосфоритных гранул рекомендовано уравнение для расчета первой критической скорости и составлена номограмма для определения гидродинамических параметров псевдоожижения.

3. Исследованием кинетики обесфторивания концентратов оболочных фосфоритов (в т.ч. впервые фосфоритного концентрата Кингисеппского месторождения) в печи кипящего слоя установлено, что технологически оптимальным является вариант процесса с добавкой к фосфориту фосфорной кислоты в количестве, снижающем весовое соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ до 1,15-1,20, и обработкой гранул при 1250-1300 °С.

4. На основе экспериментов, проведенных с применением метода их многофакторного планирования, выведены уравнения, описывающие зависимость степени обесфторивания маардуского и кингисеппского фосфоритных концентратов от шести параметров процесса. Анализ уравнений позволил определить значимые параметры процесса и установить взаимосвязь между ними.

5. Опираясь на кинетический анализ экспериментальных данных, теоретические положения о химической и диффузионной кинетике, а также на оценку роли теплообмена, показано, что лимитирующей стадией процесса, при проведении его в псевдоожиженном слое, является диффузия газообразных реагентов внутри гранулы фосфата.

6. Изучением диффузии в гранулах фосфорита установлено, что степень обесфторивания в них экспоненциально зависит от расстояния с поверхности. По численным значениям коэффициентов уравнения, описывающего данную зависимость, внутри гранул можно установить несколько (до трех) зон с различной скоростью диффузии. Определены суммарные коэффициенты диффузии.

7. Применением методов электронной микроскопии, ртутной порометрии, кристаллооптического анализа, механического испытания и др. представлена структурная и физико-механическая характеристика гранул в зависимости от температуры обработки и вида добавки. Установлена взаимосвязь между скоростью обесфторивания и пористой структурой гранул.

8. Экспериментами на непрерывнодействующей лабораторной установке кипящего слоя установлено, что удельная производительность печи при условии получения продукта, стандартного по содержанию фтора, составляет в оптимальных условиях 1,1-1,3 т/час с 1 м³ объема кипящего слоя. С целью интенсификации и усовершенствования процесса обесфторивания фосфатов предложено применение многозонных печей.

9. Фосфатное вещество продукта представлено в основном β-трикальцийфосфатом. Обесфторенный фосфат из оболочковых фосфоритов содержит, в зависимости от их состава и количества добавки фосфорной кислоты, 28-35 % P₂O₅, растворимой в 0,4 %-ном растворе соляной кислоты. Лимоннорастворимость ее составляет 40-60 %. Продукт испытан с положительными результатами как кормовой фосфат и фосфорное удобрение.

10. Предложена корректированная технологическая схема производства обесфторенных фосфатов с применением печи кипящего слоя и определены расходные коэффициенты сырья и энергии. Экономическая оценка процесса свидетельствует о высокой его эффективности в сравнении с вариантом осуществления его во вращающихся печах. На основе выданных совместно с НИИФ исходных данных ЛЕННИИГИПРОХИМом спроектирована промышленная опытная установка.

Материалы диссертации доложены

1. На научно-технической конференции "Оболочные фосфориты как сырье для химической промышленности", г.Таллин, 1967.

2. На VI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, г.Тбилиси, 1968.

3. На УП Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, г. Минск, 1970.

Основное содержание диссертации опубликовано в
в следующих работах

1. М. Вейдерма, Р. Куузик, Э. Лукакодер. Обесфторивание оболочек фосфоритов в псевдооживленном слое. Труды НТК "Оболочные фосфориты как сырье для химической промышленности", Таллин, 1968, стр. 241.

2. Р.О. Куузик, М.А. Вейдерма, Э.Т. Лукакодер. Обесфторивание оболочек фосфоритов в псевдооживленном слое. Тезисы докладов УІ Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Тбилиси, 1968, стр. 238.

3. Р.О. Куузик, М.А. Вейдерма. Исследование вопросов обесфторивания фосфоритов. Тезисы докладов УП Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Минск, 1970, стр. 235.

4. Р.О. Куузик, Э.Т. Лукакодер, М.А. Вейдерма. Диффузия реагентов в гранулах фосфорита в процессе гидротермической переработки. ЖПХ, 44, № I, 20 (1971).

5. Р.О. Куузик, М.А. Вейдерма. Математическое описание процесса обесфторивания оболочек фосфоритов. ЖПХ (в печати).

6. С.И. Вольфкович, М.А. Вейдерма, В.М. Дементьев, М.Ш. Исламов, Р.О. Куузик, Т.Н. Ягодина. Способ обесфторивания природных фосфатов. Заявление на авторское свидетельство № 1376321/23-26 от 23.10.1969 г.

Подписано к печати 24/II 1971 .
Бумага 60x84/16. Печ. л. 1,5, Усл. печ. л. 1,4.
Уч.-изд. л. 1,13. Тираж 200. МБ-00835. Зак. №222 .
Ротапрят ТПИ, Таллин, Коскла, 2/9.
Б е с п л а т н о .