

С.Х. Загидуллин, В.Л. Долганов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ГРАНУЛИРОВАНИЕ ОТХОДОВ И ТРУДНО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРОДУКТОВ КАЛИЙНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Изучена возможность переработки трудно используемых пылевидных фракций флотационного хлористого калия и глинисто-солевых шламов путем гранулирования различными способами. Результаты исследований могут быть использованы при проектировании опытно-промышленных грануляционных установок.

Производство хлористого калия, являющегося основным видом калийных удобрений, связано с образованием большого количества отходов и трудно используемых продуктов. К ним относятся глинисто-солевые шламы (ГСШ), большая часть которых в настоящее время сбрасывается в отвалы [1], а также трудно используемая мелкодисперсная пыль, образующаяся при сушке готового продукта. Наиболее рациональный путь переработки этих материалов – гранулирование и дальнейшее использование полученных продуктов в качестве удобрения.

Наиболее эффективным методом гранулирования мелкодисперсных фракций хлористого калия является окатывание в присутствии связующих добавок. Перспективным направлением переработки ГСШ, содержащих большое количество влаги (до 70 %), является их обезвоживание с одновременным гранулированием в высокоинтенсивных аппаратах с псевдооживленным слоем (ПС) [2]. Для повышения концентрации полезного компонента в получаемом продукте в ГСШ целесообразно вводить добавки мелкодисперсных фракций хлористого калия.

Необходимым условием образования прочных и однородных гранул при окатывании является хорошая смачиваемость порошкообразных материалов связующей жидкостью. Вместе с тем смачивание мелкодисперсных фракций флотационного хлористого калия заметно осложняется из-за наличия на их поверхности гидрофобных флотореагентов, в частности, алифатических аминов.

Количественно смачиваемость оценивали по величине краевого угла смачивания (θ), который рассчитывали по методу, описанному в работе [3].

В опытах использовали промышленные пробы мелкодисперсного хлорида калия, полученные на Первом Березниковском калийном рудоуправлении ОАО «Уралкалий» при сушке в пневматической трубе-сушилке технического флотоконцентрата (проба № 1) и имеющие следующий химический состав (мас. %): KCl – 94,3; NaCl – 3,0; MgCl₂ – 0,5; CaSO₄ – 1,5; нерастворимый остаток – 0,682; алифатические амины – 0,018. Дисперсный состав (мас. %): фракция от 800 до 315 мкм – 8; от 315 до 200 мкм – 15; от 200 до 100 мкм – 35; менее 100 мкм – 42.

Основные результаты изучения смачиваемости (табл. 1) показывают, что краевой угол смачивания данного материала составляет 89 град.

Таблица 1

Результаты исследования смачиваемости мелкодисперсных фракций хлористого калия при 25 °С

Номер образца	Смачивающая жидкость	$\sigma_{ж-г}$, мН/м	θ , град
1	Насыщенный раствор KCl	72	89
2	Насыщенный раствор KCl	72	43
1	Насыщенный раствор KCl + 1 мас. % ЛСТ	36	64

Для дезаминированного продукта (образец № 2) угол смачивания уменьшается до 43 град. Дезаминирование проводили промывкой образца № 1 горячим этиловым спиртом до остаточного содержания реагента не более 0,0005 мас. %.

Известно, что смачиваемость гидрофобных материалов может быть улучшена за счет добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4]. В качестве ПАВ нами использованы технические лигносульфонаты (ЛСТ) – побочный продукт ОАО «Соликамскбумпром». Выбор этого реагента обусловлен его доступностью и достаточно высокими поверхностно-активными и пластифицирующими свойствами, а также отсутствием негативного влияния на свойства удобрения [5].

Из табл. 1 видно также, что введение в исходную смачивающую жидкость небольших количеств ЛСТ в количестве 1,0 мас. % снижает поверхностное натяжение с 72 до 36 мДж/м² и тем самым улучшает смачиваемость образца № 1. При этом краевой угол смачивания снижается с 89 до 64 град.

Полученные данные использованы нами для оптимизации процесса гранулирования мелкодисперсных фракций флотационного хлорида калия.

На первом этапе опыты проводили на лабораторных моделях барабанного и дискового (тарельчатого) аппаратов периодического действия. Диаметр барабанного гранулятора составлял 0,3 м, длина 0,4 м; диаметр тарели 0,6 м, высота борта 0,1 м. Навеску пылевидного хлористого калия при коэффициенте заполнения аппаратов 0,15–0,20 помещали в грануляторы и обрабатывали тонкораспыленными водными растворами ЛСТ различной концентрации.

Дальнейшее исследование проводили на укрупненных стендовых установках непрерывного действия, включающих в себя барабанный и тарельчатый грануляторы с устройствами для непрерывного дозирования исходного материала и распыливания связующей жидкости (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики укрупненных грануляторов непрерывного действия

Параметры гранулятора	Единицы измерения	Барабанный гранулятор	Тарельчатый гранулятор
Диаметр	м	0,6	0,8
Длина барабана	м	1,6	
Высота борта тарели	м	–	0,05–0,25
Частота вращения	мин ⁻¹	5–40	10–45
Угол наклона	град	3–4	30–70

Полученные результаты подтвердили высокую эффективность процесса гранулирования мелкодисперсных фракций хлористого калия методом окатывания.

В ходе экспериментов были определены оптимальные условия гранулирования в тарельчатом аппарате: концентрация ЛСТ в связующей жидкости 15–20 мас. %, степень увлажнения сырцовых гранул 9–10 мас. %, угол наклона тарели 50–55 град, высота борта 0,15 м, частота вращения 22–28 мин⁻¹. При этом прочность высушенных гранул находится на уровне 3,5–4,5 МПа, что обеспечивает их сохранность при бестарном хранении и транспортировании. Производительность аппарата составляла 100–120 кг/ч.

Исследованиями, проведенными с барабанным гранулятором, установлено, что выход гранул товарной фракции в данном аппарате составляет 40–45 %. Средняя производительность аппарата составляет 180–200 кг/ч.

Как показали результаты исследования (рис. 1), большое влияние на прочность гранул оказывает состав связующей жидкости.

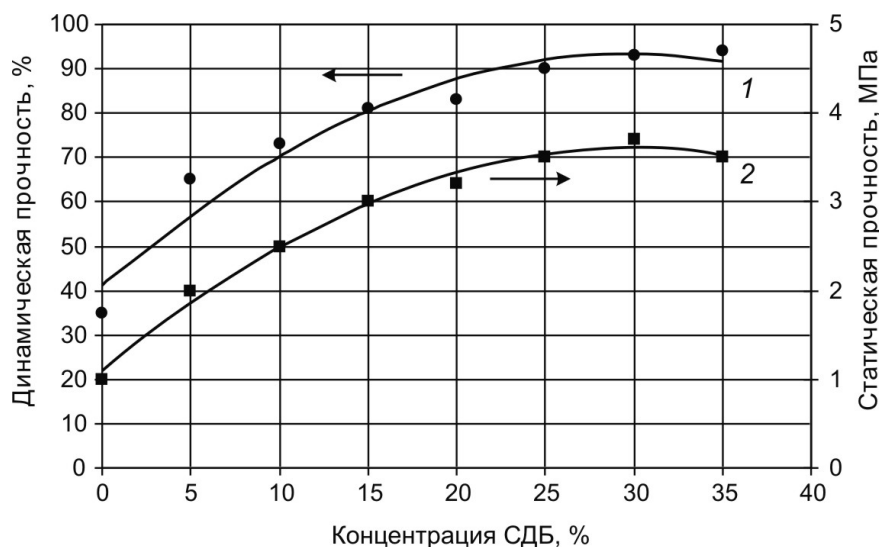


Рис. 1. Зависимость динамической (1) и статической (2) прочности гранул (фракция –3+2) от концентрации ЛСТ в связующей жидкости

С увеличением концентрации ЛСТ до 20–25 мас. % статическая прочность на раздавливание и динамическая прочность гранул на истирание значительно возрастают. Это объясняется тем, что добавки ЛСТ, во-первых, улучшают смачиваемость, а во-вторых, выполняют роль пластической смазки, снижая взаимное трение частиц внутри образующихся гранул. В результате гранулы лучше формируются и уплотняются, а при сушке продукта образуются более прочные кристаллизационные контакты, армирующие их внутреннюю структуру.

Для определения условий бестарного хранения и транспортирования продукта были изучены его гигроскопические свойства.

Опыты показали, что при относительной влажности воздуха вплоть до 85 % максимальное количество гигроскопической влаги в продукте не превышает 0,6–0,8 мас. %. Дальнейшее повышение влажности воздуха вызывает резкий сдвиг сорбционного равновесия.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют заключить, что гранулирование мелкодисперсных фракций флотационного хлористого калия методом окатывания в присутствии добавок ЛСТ характеризуется высокой эффективностью.

Исследование процесса гранулирования смеси глинисто-солевых шламов и мелкодисперсных фракций флотационного хлористого калия проводили в аппарате ПС. Он представлял собой футерованную шамо-

том вертикальную цилиндрическую шахту 1, разделенную газораспределительной решеткой 2 на топочную камеру и зону гранулирования (рис. 2). Внутренний диаметр аппарата составляет 0,4 м, общая высота около 3 м.

В качестве топлива использовали природный газ, который через вентиль 3, подавали к горелке 4, оборудованной блоком автоматического управления. Воздух на горение топлива поступал из воздухопровода через расходомерное устройство 5 и вентиль 6. Вторичный воздух на разбавление продуктов горения подавали через расходомер 7 и вентиль 8. При необходимости дополнительное количество вторичного воздуха подводи́ли в топочную камеру гранулятора через вентиль 9.

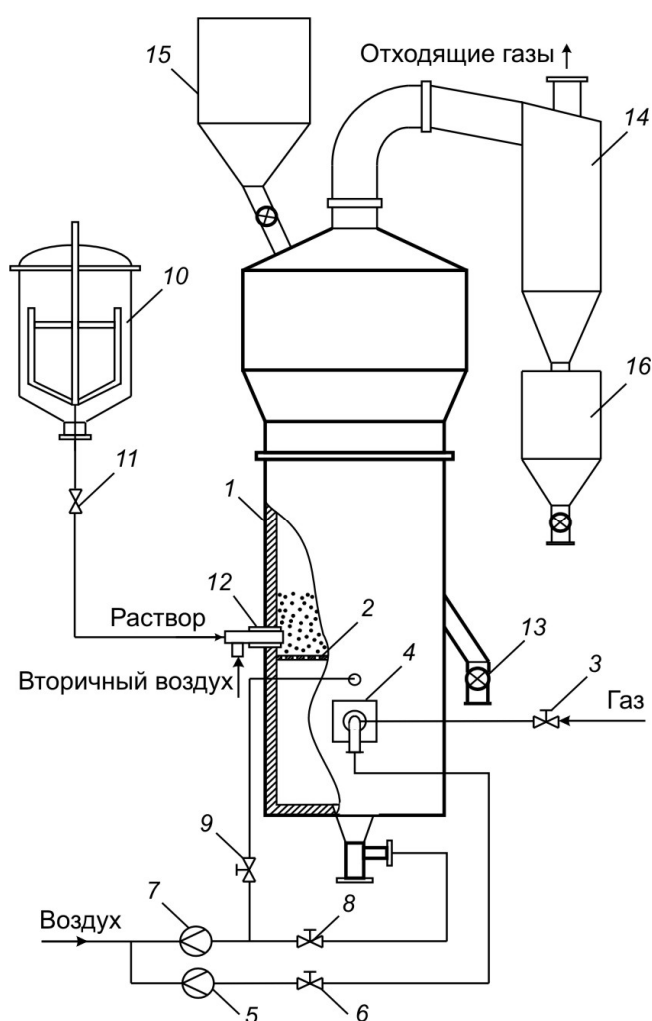


Рис. 2. Схема гранулятора с псевдооживленным слоем материала:
 1 – шахта; 2 – газораспределительная решетка; 3, 6, 8, 9 – вентили;
 4 – горелка; 5, 7 – расходомерные устройства; 10 – бак; 11 – сопло;
 12 – форсунка; 13 – устройство для выгрузки; 14 – циклон; 15 – бункер
 для загрузки; 16 – бункер для выгрузки продукта

Циклон *14* предназначен для очистки отходящего запыленного газа, бункер *15* служил для первоначальной загрузки гранулированного продукта в аппарат. Он также может быть использован для дозирования мелких фракций гранул в процессе работы аппарата с целью корректировки гранулометрического состава готового продукта.

Порядок экспериментов был следующий. Через бункер *15* загружали определенное количество заранее приготовленного гранулированного хлористого калия, который при помощи топочных газов переводили в псевдооживленное состояние и разогревали до 280–330 °С. После этого из бака с мешалкой *10* через расходомерное сопло *11* при помощи пневматической форсунки *12* в псевдооживленный слой постепенно начинали подавать исходную сырьевую смесь, состоящую из ГСШ и тонкодисперсного хлорида калия. При этом непрерывно контролировали температуру слоя, поддерживая ее в пределах 140–160 °С.

По мере накопления количества образующихся гранул, о чем свидетельствовало возрастание гидравлического сопротивления ПС до заданного предельного значения, производили частичную выгрузку материала из аппарата при помощи устройства *13*. Таким образом, гранулятор работал при непрерывной подаче исходной сырьевой смеси и циклической выгрузке готового продукта.

Для улучшения условий гранулирования использовали добавки ЛСТ, которые вводили в исходную сырьевую смесь в количестве 2–3 мас. %.

Результаты опытов показали, что при обезвоживании смеси мелкодисперсных фракций флотационного хлористого калия и глинисто-солевых шламов в аппарате ПС достигается практически полное гранулирование материала. Пылеунос из аппарата в циклон в изученном диапазоне скоростей газа от 1,5 до 2,2 м/с и числах псевдооживления 2–3 не превышал 5–10 %. Остаточное влагосодержание гранулированного продукта при температуре в слое 140–160 °С не превышало 0,1–0,5 мас. %.

Из рис. 3 видно, что в процессе гранулирования происходит постепенное увеличение эквивалентного диаметра гранул с соответствующим уменьшением выхода гранул товарного размера (от 4 до 1 мм). Вместе с тем практически все гранулы выгружаемого продукта имеют правильную сферическую форму без остроугольных частиц.

Оба эти фактора свидетельствуют о том, что в изученных условиях процесс гранулирования протекает преимущественно по «нормальному» механизму, т.е. путем многократного увлажнения гранул сырье-

вой смесь с последующей сушкой с образованием на их поверхности твердой и достаточно прочной корочки продукта. За счет этого происходит послойное увеличение размеров гранул. Термического дробления и генерирования за счет этого новой популяции мелких гранул практически не происходит.

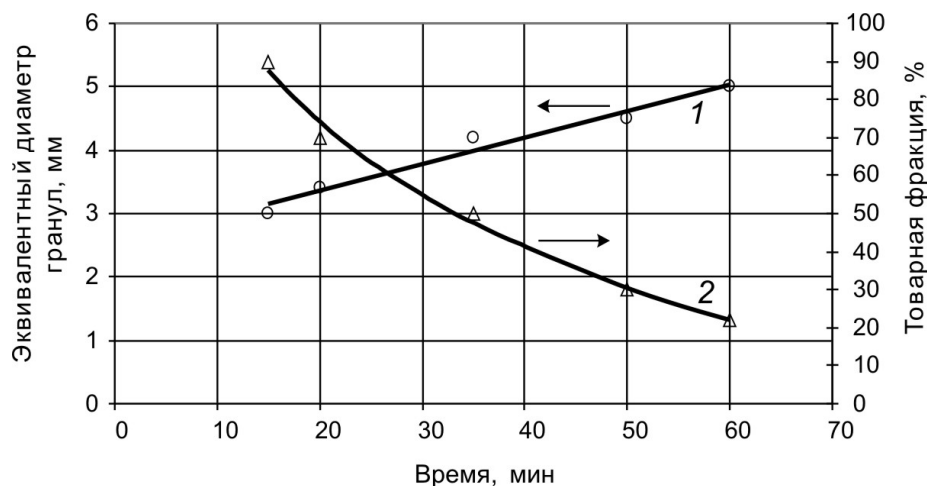


Рис. 3. Динамика изменения эквивалентного диаметра гранул (1) и содержания товарной фракции (2) без использования внешнего рецикла

При использовании внешнего рецикла в виде мелких фракций продукта размером менее 1,5 мм в количестве 15–25 % от массы слоя средний размер частиц в течение 15–20 мин стабилизировался на уровне 2,5–3,0 мм. В этих условиях выход гранул товарной фракции составляет 75–80 % и одновременно достигается повышение однородности фракционного состава продукта.

Получаемый готовый продукт в зависимости от соотношения количества ГСШ и пылевидного хлористого калия в исходной сырьевой смеси имеет следующий химический состав (мас. %): KCl – 57,5–67,1; NaCl – 16,1–22,5; MgCl₂ – 1,1–2,2; CaSO₄ – 2,5–3,5; нерастворимый остаток – 6,2–8,6; H₂O – 0,2–0,4.

Для определения граничных условий бестарного хранения и транспортирования продукта были изучены гигроскопические свойства гранул. Исследованиями установлено, что при относительной влажности воздуха, равной 60–65 %, сорбируется 2–4 % влаги. В указанных условиях статическая прочность гранул фракции 2,5 мм остается достаточно высокой и составляет 1,5–2,5 МПа. Такая прочность является вполне достаточной для сохранности продукции в условиях бестарного хранения и транспортирования продукции [6].

Таким образом, сушка смеси глинисто-солевых шламов с мелко-дисперсными фракциями флотационного хлористого калия в аппарате ПС позволяет обеспечить эффективное гранулирование исходного материала с получением нового вида калийных удобрений. При использовании внешнего рецикла мелких гранул в количестве 15–25 % достигается выход товарной части продукта на уровне 75–80 %. Полученные гранулы отличаются высокой прочностью и при относительной влажности воздуха в пределах 60–65 % пригодны для бестарного хранения и транспортирования.

Полученные результаты исследования могут быть использованы для проектирования опытно-промышленных установок по гранулированию отходов и трудно используемых продуктов производства калийных удобрений.

Список литературы

1. Технология калийных удобрений: учеб. пособие для вузов / под ред. В.В. Печковского. – 2-е изд., перераб. – Минск: Вышэйш. шк., 1978. – 273 с.
2. Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Гранулирование во взвешенном слое. – СПб.: Химиздат, 2007. – 279 с.
3. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного пласта. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 274 с.
4. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
5. Маньковский М.А., Равич Б.М., Окладников В.П. Связующие вещества в процессах окускования горных пород. – М.: Недра, 1977. – 183 с.
6. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

Получено 20.06.2012