

DOI: 10.15593/2224-9400/2020.2.15

УДК 661.152.3

А.В. Овсянникова, А.Г. Старостин, О.А. Федотова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ
ГЛАЗЕРИТА МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ**

На сегодняшний день, утилизация сточных вод является одной из самых актуальных проблем промышленных предприятий. Существует множество разнообразных методов, позволяющих перерабатывать солевые отходы, что снижает негативное влияние на экологию и повышает эффективность производства.

Следует отметить, что в результате переработки сточных вод возможно образование продуктов, химический состав которых дает возможность использовать их в других отраслях промышленности.

Как известно, сточные воды в своем составе часто содержат избыточное количество сульфата натрия, который в свою очередь возможно перерабатывать в глазерит конверсией с хлоридом калия. В зависимости от полноты протекания процесса конверсии, количество калия (K_2O) в глазерите может достигать 40–60 %, что позволяет без дальнейшей переработки использовать глазерит в качестве высокоэффективного удобрения для увеличения качества и количества урожая.

Процесс гранулирования сыпучих материалов является неотъемлемой частью, которая оказывает существенное влияние на качество получаемого удобрения. Кроме того, необходимо учесть ряд преимуществ гранулирования, которые заключаются в том, что удобрение в виде гранул удобно дозировать, транспортировка осуществляется гораздо быстрее и дешевле, исключается слеживание материала.

С целью изучения процесса гранулирования глазерита, проанализированы источники научной и патентной литературы для выявления наиболее эффективного метода гранулирования и его основных характеристик, проведено исследование основных параметров процесса и их влияния на качество получаемых гранул. К основным параметрам относятся: температура процесса, продолжительность гранулирования, расход и вид связующего.

Ключевые слова: утилизация сточных вод, глазерит, удобрение, сульфат натрия, гранулирование.

A.V. Ovsyannikova, A.G. Starostin, O.A. Fedotova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

STUDY OF THE GLASERITE GRANULATION PROCESS BY THE WELLING METHOD

Today, waste water disposal is one of the most pressing problems of industrial enterprises. There are many different methods that allow the processing of salt waste, which reduces the negative impact on the environment and increases production efficiency.

It should be noted that as a result of wastewater treatment, the formation of products is possible, the chemical composition of which makes it possible to use them in other industries.

As you know, wastewater in its composition often contains an excess of sodium sulfate, which in turn can be processed into glaserite by conversion with potassium chloride. Depending on the completeness of the conversion process, the amount of potassium (K_2O) in the glaserite can reach up to 40-60%, which allows the use of glaserite as a highly effective fertilizer to increase the quality and quantity of the crop without further processing.

The granulation process of bulk materials is an integral part, which has a significant impact on the quality of the fertilizer. In addition, it is necessary to take into account a number of advantages of granulation, which consist in the fact that fertilizer in the form of granules is convenient to dose, transportation is much faster and cheaper, caking of the material is excluded.

Thus, in order to study the glaserite granulation process, the sources of patent and technical literature were analyzed to identify the most effective granulation method and its main characteristics, a study was made of the main process parameters and their effect on the quality of the obtained granules. The main parameters include: the influence of the process temperature, the duration of the granulation, flow rate and type of binder.

Keywords: *waste water disposal, glaserite, fertilizer, sodium sulfate, granulation.*

На сегодняшний день отмечена положительная динамика производства в агрохимической промышленности – производства комплексных удобрений, но рост цен на ресурсы и энергоносители дал начало поиску новых видов удобрений с использованием в качестве сырья продуктов и отходов производства различных отраслей промышленности, таких как переработка солевых отходов [1].

В результате анализа научной и патентной литературы [2–15] можно сделать вывод, что для производства удобрения на основе глазерита возможно использование гранулирования методом окатывания, так как этот метод является наиболее эффективным и требует меньше затрат на сырье и энергию [4]. На данное время существует целый ряд различных добавок, которые улучшают физико-механические свойства гранул. В качестве связующих добавок можно применять органические и неорганические жидкости, способствующие сцеплению частиц.

Поскольку оптимальные параметры процесса гранулирования глазерита не установлены, целью исследования являлось определение оптимального режима протекания процесса, а именно изучение влияния основных параметров, таких как вид и расход связующего, температура процесса, на качество получаемых гранул [9].

Объектом исследования являлся глазерит – продукт, образующийся в результате конверсии сульфата натрия, содержащегося в солевых стоках, с хлоридом калия. Химический состав глазерита, мас. %: Na_2O – 8,05; K_2O – 43,2; Cl^- – 0,65; SO_4^{2-} – 45,8; н.о. – 1,3; H_2O – 1.

При исследовании процесса гранулирования использовали установку, которая представляла собой барабанный гранулятор с электрическим приводом для вращения с заданной скоростью. Для нагревания в рубашку барабана-гранулятора подавали горячую воду, нагретую в термостате до требуемой температуры. Скорость вращения барабанного гранулятора составляла 40 об/мин и для всех экспериментов – постоянна. Угол наклона барабана 3° . Перед проведением эксперимента барабан-гранулятор нагревали до необходимой температуры опыта (25, 50 °С) путем подачи воды из термостата в рубашку гранулятора. Продолжительность гранулирования смеси в барабане составляла 180 с и для всех экспериментов постоянна.

Методика проведения эксперимента по исследованию процесса гранулирования глазерита следующая. Глазерит смешивали с расчетным количеством связующего вещества. Смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы, а затем продавливали через перфорированные отверстия с заданным размером ячейки 2,0 мм и давлением формования $0,5 \text{ кгс/см}^2$. Полученный материал загружали в барабанный гранулятор, нагретый до определенной температуры, с электрическим приводом для вращения с заданной скоростью. После истечения заданного промежутка времени открывали крышку барабана-гранулятора и при его вращении выгружали гранулы на поддон. Полученный гранулят сушили при комнатной температуре 25 °С, после чего с помощью ситового анализа определяли гранулометрический состав и измеряли статическую прочность гранул на приборе ИПГ-1М. Принцип определения гранулометрического состава заключается в установлении процентного содержания отдельных фракций удобрения, полученных путем рассева на ситах различного диаметра [15]. Результаты эксперимента обрабатывали и анализировали. Основные показатели, оценивающие процесс гранулирования: выход гранул товарной фракции -2,5+1,0 мм, статическая прочность и средний размер гранул.

Одним из параметров проведения процесса является температура гранулирования. Для исследования влияния температуры на характеристики получаемых гранул в качестве связующего использовали воду, 10%-ный водный раствор силиката натрия и 10%-ный водный раствор лигносульфоната. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Расходы связующего – 10 и 12 % для всех типов.

Таблица 1

Влияние температуры гранулирования на характеристики гранул глазерита

Температура, °С	Гранулометрический состав, % при размере фракции, мм				Выход гранул товарной фракции, %	Средняя прочность гранул, кгс/гранула	Средний размер гранул, мм
	+5,0	-5,0+2,5	-2,5+1,0	-1,0			
<i>Вода</i>							
25	0	24,33	46,21	29,46	70,54	1,08	1,44
	0	21,39	42,13	36,48	63,52	1,12	1,48
50	0	14,14	67,55	15,31	81,69	1,19	1,49
	0	15,48	69,17	15,35	84,65	1,24	1,53
<i>10%-й водный раствор силиката натрия</i>							
25	0	23,97	51,34	24,69	75,31	1,33	1,39
	0	21,65	43,37	34,98	65,02	1,37	1,41
50	0	29,13	64,39	6,48	93,52	1,77	1,51
	0	21,79	68,13	15,08	89,92	1,83	1,52
<i>10%-й водный раствор лигносульфоната</i>							
25	0	24,11	41,86	34,03	65,97	1,40	1,43
	0	25,18	39,47	35,35	64,65	1,47	1,34
50	0	21,34	62,58	16,08	83,92	1,76	1,49
	0	20,32	71,31	8,37	91,63	1,82	1,48

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что повышенная температуры положительно влияет на выход гранул товарной фракции и их прочность. Максимальный выход гранул товарной фракции, которая составила 93,52 % достигался при использовании 10%-ного водного раствора силиката натрия в качестве связующего при температуре 50 °С. Максимальная прочность 1,85 кгс/гранула достигается при использовании лигносульфоната в качестве связующего также при температуре 50 °С. Увеличение прочности можно объяснить тем, что при повышении температуры происходит снижение содержания влаги в гранулах, поэтому кристаллические мостики между частицами упрочняются. Следует отметить, что наименьшая прочность со значением

1,19 кгс/гранула и наименьший выход гранул товарной фракции в количестве 81,69 % достигаются при той же температуре, при использовании воды в качестве связующего. Таким образом, в дальнейших экспериментах использование воды как связующего нецелесообразно. Предел повышения температуры ограничивается техническими характеристиками установки и увеличением энергозатрат на гранулирование [14].

Важным параметром, оказывающим существенное влияние на характеристики получаемых гранул, является вид и расход связующего. В качестве связующего использовали 10%-й водный раствор силиката натрия и 10%-й водный раствор лигносульфоната натрия. Исследования проводили при температуре, установленной в предыдущем эксперименте. Результаты исследования вида и расхода связующего на характеристики получаемых гранул представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние вида и расхода связующего на характеристики гранул глазерита

Расход связующего, %	Гранулометрический состав, %, при размере фракции, мм				Выход гранул товарной фракции, %	Средняя прочность гранул, кгс/гранула	Средний размер гранул, мм
	+5,0	-5,0+2,5	-2,5+1,0	-1,0			
<i>10%-й водный раствор силиката натрия</i>							
10	0	29,13	64,39	6,48	93,52	1,77	1,51
12	0	21,79	68,13	15,08	89,92	1,83	1,52
14	0	22,12	64,51	11,37	86,63	1,81	1,47
16	0	11,66	80,00	8,34	91,66	1,85	1,43
<i>10%-й водный раствор лигносульфоната</i>							
10	0	21,34	62,58	16,08	83,92	1,76	1,49
12	0	20,32	71,31	8,37	91,63	1,91	1,47
14	6,67	24,50	61,09	7,74	85,59	1,84	1,54
16	15,3	23,92	39,32	21,46	63,24	1,79	1,57

Исходя из данных табл. 2, можно сделать вывод, что наибольший выход гранул товарной фракции в количестве 91,66 % достигается при использовании 10%-го водного раствора силиката натрия. Наибольшая прочность, которая составляет 1,91 кгс/гранула, была достигнута при использовании 10%-го водного раствора лигносульфоната. Таким образом, оптимальный расход для 10%-го водного раствора силиката натрия составляет 16 %, а для 10%-го водного раствора лигносульфоната – 12 %.

Поскольку по данным таблицы нельзя определить наиболее эффективное связующее, с помощью электронной микроскопии проведем исследование поверхности гранул глазерита, полученных гранулированием с 10%-ми растворами связующих – силикатом натрия и лигносульфонатом. Изначально частицы глазерита имеют ромбическую форму. Образует корки, налеты и плотные массы. Поверхности гранул глазерита и их характеристика представлены на рис. 1, 2.

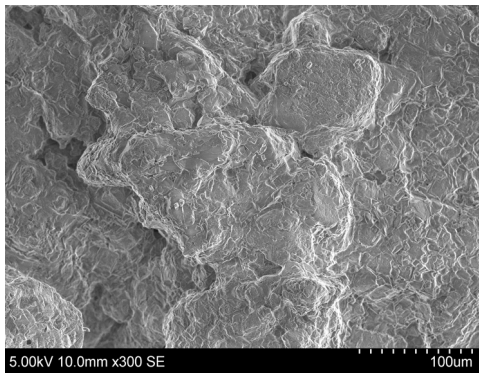


Рис. 1. Микрофотография поверхности гранулы глазерита, полученной со связующим – 10%-м водным раствором силиката натрия (увеличение $\times 300$)

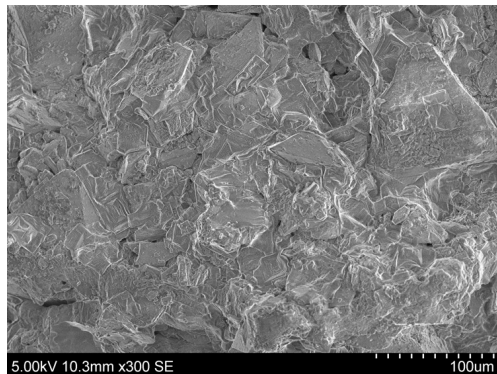


Рис. 2. Микрофотография поверхности гранулы глазерита, полученной со связующим – 10%-м водным раствором лигносульфоната (увеличение $\times 300$)

На поверхности гранул, полученных со связующим 10%-м раствором силиката натрия частицы глазерита плотно склеены между собой. На поверхности заметно большое количество частиц, которые образуют между собой агломераты, заполняя шероховатости и неровные участки гранулы. Раствор силиката натрия, представляет собой «оболочку», которая полностью обволакивает поверхность гранулы и заполняет микротрещины. Этим можно объяснить высокую прочность. При увеличении $\times 300$ установлено, что гранула имеет сглаженную поверхность из плотно склеенных частиц и правильную форму. Установлено отсутствие трещин.

На поверхности гранул, полученных со связующим 10%-м раствором лигносульфоната, частицы также плотно склеены между собой. Но следует отметить, что на поверхности заметны частицы неправильной формы с острыми углами. При увеличении $\times 300$ установлено, что гранула представляет собой кристаллы различной формы, склеенные

между собой и поверхность выглядит шероховатой. Также установлено наличие микротрещин. Поэтому увеличение прочности наблюдается при низких расходах связующего.

Анализ полученных данных показывает, что наиболее эффективным связующим является 10%-й раствор силиката натрия. При использовании данного типа связующего гранула имеет правильную форму и сглаженную поверхность, на которой отсутствуют микротрещины.

На основании данных, полученных в результате исследования процесса гранулирования глазерита, можно сделать вывод, что процесс гранулирования наиболее эффективно проводить при температуре 50 °С. Кроме того, повышенная температура способствует увеличению прочности за счет упрочнения кристаллических мостиков; Использование воды в качестве связующего нецелесообразно, поскольку наблюдается снижение прочности и выход гранул товарной продукции. Наиболее эффективным связующим является 10%-й водный раствор силиката натрия с расходом 16 %, что приводит к значительному увеличению выхода гранул товарной продукции и улучшению структуры гранул.

Список литературы

1. Назаров В.И., Макаренков Д.А. Гранулирование комплексных удобрений и реологические и физико-химические свойства компонентов // Вестник Московского государственного областного университета. – 2011. – № 4. – С. 143–148.
2. Вилесов Н.Г. Процессы гранулирования в промышленности. – Киев: Техника, 1972. – 192 с.
3. Классен П.В. Гранулирование. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
4. Классен П.В. Основы техники гранулирования. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
5. Пат. 2410152 Рос. Федерация, МПК В 01 J 2/14. Способ гранулирования дисперсных сред на тарельчатом грануляторе / Назаров В.И., Морозов А.Н., Макаренко Д.А.; заявитель и патентообладатель Московский государственный университет инженерной экологии. – № 2009119269; заявл. 22.05.2009; опубл. 27.01.2011.
6. Пат. 2273624 Рос. Федерация, МПК С 05 D 1/02. Способ получения гранулированного сульфата калия / Борисовец Ю.Л., Шутиков Г.В., Белослудцев С.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Сода-хлорат». – № 2004116300/15; заявл. 01.01.2000; опубл. 10.04.2006.
7. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1970. – 552 с.

8. Пат. 2216526 Рос. Федерация, МПК С 05 В 11/06. Способ получения сложного прк-удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ / Абрамов О.Б., Афанасенко Е.В., Вандышев С.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова». – № 2002125154/12; заявл 19.09.2002.; опублик. 20.11.2003.

9. Корнеев В.И. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

10. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

11. Пат. 806606 Рос. Федерация, МПК С 01 D 5/06. Способ получения сульфата калия / Соколов И.Д., Сафрыгин Ю.С., Муравьев А.В., Черножукова Л.Ф.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский проектный институт галлургии. – № 2742972; заявл. 28.03.1979; опублик. 23.02.81.

12. Соколовский А.А. Технология минеральных удобрений и кислот. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

13. Евдокимова Л.И., Кононов А.В., Стерлин В.Н. Основы технологии комплексных удобрений. – М.: Химия, 1988. – 320 с.

14. Исследование процесса гранулирования циклонной пыли хлорида калия методом окатывания / О.А. Чудинова, М.В. Сыромятникова, А.В. Новоселов, Э.Г. Сидельникова, В.З. Пойлов // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – № 9. – С. 63–70.

15. ГОСТ 21560.1–82. Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава. – Введ. 1983-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 3 с.

References

1. Nazarov V.I., Makarenkov D.A. Granulirovanie kompleksnykh udobrenii i reologicheskie i fiziko-khimicheskie svoistva komponentov [Granulation of complex fertilizers and rheological and physicochemical properties of components]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Khimiia*, 2011, no. 4, pp. 143 – 148.

2. Vilesov, N.G. Protsessy granulirovaniia v promyshlennosti [Industrial granulation processes]. Kiev, Tekhnika, 1972, 192 p.

3. Klassen, P.V. Granulirovanie [Granulation]. Moscow, Khimiia, 1991, 40 p.

4. Klassen, P.V. Osnovy tekhniki granulirovaniia [Granulation technology basics]. Moscow, Khimiia, 1982, 272 p.

5. Sposob granulirovaniia dispersnykh sred na tarel'chatom granulirovate: pat. 2410152 Rossiiskaia Federatsiia, МПК В 01 J 2/14 / Nazarov V.I., Morozov A.N.,

Makarenko D.A.; zaiavitel' i patentoobladatel' Moskovskii gosudarstvennyi universitet inzhenernoi ekologii № 2009119269; zaiavl. 22.05.2009; opubl. 27.01.2011.

6. Sposob polucheniia granulirovannogo sul'fata kaliia [The method of granulation of dispersed media on a plate granulator]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no 2273624, MPK S 05 D 1/02 / Borisovets Iu.L., Shutikov G.V., Belosludtsev S.V.; zaiavitel' i patentoobladatel' OOO «Soda-khlorat» no 2004116300/15; zaiavl. 01.01.2000; opubl. 10.04.2006.

7. Pozin, M.E. Tekhnologiia mineral'nykh solei [Mineral salt technology]. Leningrad, Khimiia, 1970, 552 p.

8. Sposob polucheniia slozhnogo npk-udobreniia s reguliruemym sootnosheniem pitatel'nykh veshchestv [The method of obtaining complex npk fertilizer with an adjustable ratio of nutrients]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no 2216526, MPK S 05 V 11/06 / Abramov O.B., Afanasenko E.V., Vandyshev S.A.; zaiavitel' i patentoobladatel' OAO «Kirovo-Chepetskii khimicheskii kombinat im. B.P.Konstantinova» no 2002125154/12; zaiavl. 19.09.2002.; opubl. 20.11.2003.

9. Korneev, V.I. Zhidkoe i rastvorimoe steklo [Liquid and soluble glass]. Saint Petersburg: Stroizdat, 1996, 216 p.

10. Kuvshinnikov I. M. Mineral'nye udobreniia i soli: Svoistva i sposoby ikh uluchsheniia [Mineral fertilizers and salts: Properties and methods for improving them]. Moscow, Khimiia, 1987, 256 p.

11. Sposob polucheniia sul'fata kaliia [The method of producing potassium sulfate]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no 806606, MPK C 01 D 5/06 / Sokolov I.D., Safrygin Iu.S., Murav'ev A.V., Chernozhukova L.F.; zaiavitel' i patentoobladatel' Vsesoiuznyi Nauchno-issledovatel'skii proektnyi institut gallurgii no 2742972; zaiavl. 28.03.1979; opubl. 23.02.81.

12. Sokolovskii, A. A. Tekhnologiia mineral'nykh udobrenii i kislot [Technology of mineral fertilizers and acids]. Moscow: Khimiia, 1971, 456 p.

13. Evdokimova L.I., Kononov A.V., Sterlin V.N. Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobrenii [The basics of complex fertilizer technology]. Moscow, Khimiia, 1988, 320 p.

14. Chudinova O.A., Syromiatnikova M.V., Novoselov A.V., Sidel'nikova E.G., Poilov V.Z. Issledovanie protsessa granulirovaniia tsiklonnoi pyli khlorida kaliia metodom okatyvaniia [Investigation of the granulation process of cyclone dust of potassium chloride by pelletizing] *Vestnik Perm. gos. tekhn. un-ta. Khimicheskaiia tekhnologiia i biotekhnologiia*, 2009, no 9, pp. 63 – 70.

15. GOST 21560.1-82. Udobreniia mineral'nye. Metod opredeleniia granulometricheskogo sostava [Mineral fertilizers. Particle size determination method]. Moscow, Gosstandart Rossii: Izd-vo standartov, 1983, 3 p.

Получено 01.05.2020

Об авторах

Овсянникова Алиса Владимировна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9; e-mail: alisaovsyannikova@yandex.ru).

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9; e-mail: starostin26@yandex.ru).

Федотова Ольга Александровна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9; e-mail: chydinova.olga@rambler.ru).

About the authors

Alisa V. Ovsyannikova (Perm, Russian Federation) – Undergraduate student of the Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013; e-mail: alisaovsyannikova@yandex.ru).

Andrey G. Starostin (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, associate professor of the Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013; e-mail: starostin26@yandex.ru).

Olga A. Fedotova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013; e-mail: chydinova.olga@rambler.ru).