

# 过热蒸汽流化床制备粒状磷酸一铵成粒条件实验研究

杜怀明<sup>1</sup>, 罗容珍<sup>2</sup>, 程德军<sup>1</sup>, 张承红<sup>1</sup>, 朱家骅<sup>3</sup>

(1 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000 2 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000

3 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

**摘要:**在底部直径为 120mm 的锥形流化床中, 以过热蒸汽为流化介质, 研究了流化氯化造粒制备粒状磷酸一铵的成粒条件。实验考察了喷淋密度、床层温度及流化气速等因素对成粒过程的影响, 分析了磷酸一铵颗粒层式生长与团聚生长的机理, 并给出了两种生长成粒的操作条件。

**关键词:**磷酸一铵; 流化床; 过热蒸汽; 造粒

**中图分类号:** TQ444.2

**文献标识码:** A

## 引言

目前, 国内生产粒状磷酸通常采用料浆浓缩—喷浆造粒法和预中和—转鼓造粒法。这类工艺存在的问题是大量含尘尾气净化困难, 环境污染严重, 而且排放出大量的蒸汽, 也造成了能源的浪费<sup>[1]</sup>。为此, 根据磷酸氯化反应的特点, 结合流化床造粒技术, 本课题组提出了利用过热蒸汽流化床流化氯化造粒制备粒状磷酸的新方法<sup>[2]</sup>。与传统的热风干燥相比, 由于采用过热蒸汽作流化介质, 尾气主要由过热蒸汽和未反应的氨构成, 其中未反应的氨用磷酸洗涤回收, 过热蒸汽则作加热介质回收其潜热, 最后变成冷凝水, 无废气排放, 从而达到节能降耗, 减轻环境污染的目的<sup>[3]</sup>。

对于流化床喷雾造粒中颗粒成长的机理主要有两种: 一种是层式生长, 以晶核为中心, 通过喷淋液在晶种周围反复涂覆, 颗粒增大干燥后, 最终颗粒是以原始颗粒为基本粒子, 形状与原始颗粒相近; 按此机理成长的颗粒, 生长速度较慢, 但成长稳定均一; 产品溶解速率慢, 但机械性能好。另一种机理是团聚生长, 由两个或两个以上的颗粒通过“液桥”团聚在一起, “液桥”中的溶剂蒸发后, 颗粒间通过“固桥”连在一起形成大颗粒; 按此机理成长的颗粒, 生长速度快, 溶解性好, 但粒度不均匀, 形状不规则, 机械性能差<sup>[4,5]</sup>。

本文对过热蒸汽流化床流化氯化制备粒状磷酸一铵进行了实验研究, 考察了流化气速、床层温度以及喷淋密度等对产品颗粒生长的影响, 分析颗粒生长的两种机理, 同时给出相应的成粒操作条件。

## 1 实验部分

如图 1 所示, 实验装置由蒸汽发生器、蒸汽过热器、流化床、水喷射冷凝系统及温度、压力、流量测试系统构成。流化床包括圆锥段、筒体段和扩大分离段, 圆锥段底部直径 120mm, 顶部直径 150mm, 高 250mm; 筒体直径 150mm, 高 500mm; 扩大分离段直径 300mm, 高 300mm; 分布板采用多孔板, 孔径 2mm, 开孔率为 8%。管道和设备保温良好<sup>[6]</sup>。

来自蒸汽发生器的蒸汽经加热器过热, 与计量后的氨气混合进入流化床, 蒸汽过热度通过改变过热器的功率调节, 床内压力通过水喷射冷凝真空系统调节。一定中和度的料浆经计量泵计量后进入喷嘴, 然后经过热蒸汽雾化后进入流化床, 与流化介质中的氨中和反应, 同时完成中和造粒与产品干燥。流化床内温度用热电阻和巡检表测量显示, 压力用真空表测量, 床层压降用 U 型管压差计测定。

本实验采用间歇式操作, 过程中没有晶种的加入和产品排出。每次实验持续时间 0.5~2h 不等, 实验结束

收稿日期: 2010-07-04

基金项目: 国家 863 计划 (2006AA05Z235)

作者简介: 杜怀明 (1976-), 男, 四川乐山人, 讲师, 博士, 主要从事资源利用与环境化工方面的研究。

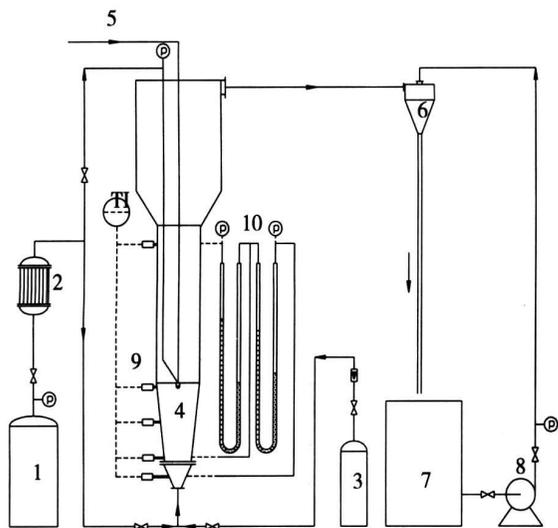


图 1 过热蒸汽流化床反应干燥实验流程

- 1- 蒸汽发生器; 2- 过热器; 3- 液氨钢瓶; 4- 流化床;
- 5- 来自计量泵料浆; 6- 水喷射器; 7- 水槽; 8- 循环泵;
- 9- 热电偶温度计; 10- U型管压差计

后进行取样, 称量后, 采用筛分法来确定样品粒度的分布。样品粒径的平均值  $d_p$  采用实验误差较小的计算调和平均值的方法来确定:

$$d_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^N (x_i / d_{p_i})} \quad (1)$$

式中,  $x_i$  为每两个筛子之间的颗粒质量占总质量的分  
数, %;

$d_{p_i}$  为两个筛孔尺寸的平均值, mm。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 床层温度对颗粒生长的影响

图 2 是床层不同温度对颗粒生长影响的曲线。

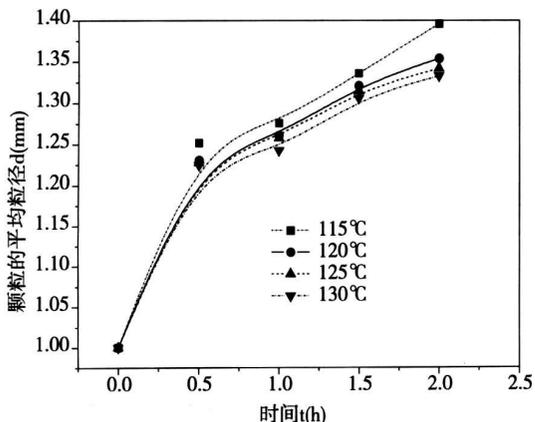


图 2 床层温度对颗粒生长的影响

(流化气速 0.9m/s 喷淋密度 3.85mL/(m<sup>2</sup>·s),  
真空度 0.09MPa)

由图 2 可看出: 随床层温度升高, 产品颗粒平均粒

径呈下降趋势。在床层温度低于 120°C 时, 粒径增大较快; 而当温度大于 120°C 时, 粒径增长较平缓。这是因为在床层温度较低的情况下, 床内蒸汽过热度较小, 料浆的干燥速率减慢, 较湿的颗粒相互碰撞易粘结成较大粒径的颗粒, 而以团聚形式生长; 相反, 当床层温度较高时, 床内蒸汽过热度增大, 料浆到达颗粒表面后干燥迅速, 以层式成长为主, 生长速率相对较慢; 同时部分雾滴在到达颗粒表面前就已经干燥, 形成较小的颗粒, 被气流带走, 也会使生长速率减慢。实验中取样观察也表明, 温度在 120°C 以下颗粒以团聚生长为主 (见图 3), 120°C 以上则以层式生长为主 (见图 4)。

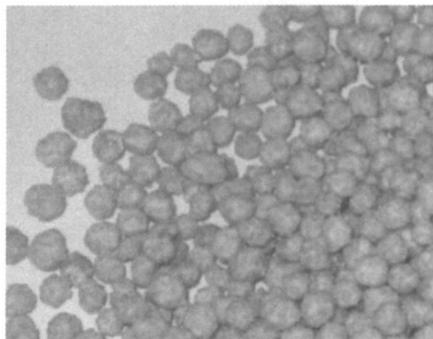


图 3 颗粒团聚生长的产品照片

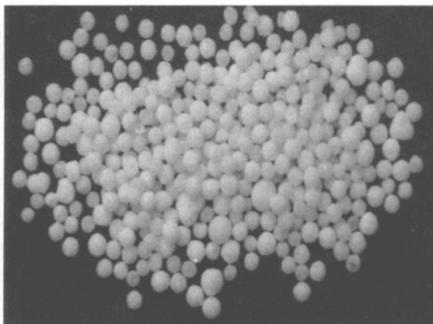


图 4 颗粒层式生长的产品照片

### 2.2 喷淋密度对颗粒生长的影响

图 5 是不同喷淋密度对颗粒生长的影响。由图 5 可看出: 随喷淋密度的增大, 产品磷酸一铵颗粒平均粒径呈上升趋势。在喷淋密度大于 4.82 mL/(m<sup>2</sup>·s) 时粒径增大较快, 而当喷淋密度低于 4.82 mL/(m<sup>2</sup>·s) 时粒径增长较平缓。这是因为在喷嘴及雾化条件一定的情况下, 喷淋密度增大, 会导致雾化质量下降, 喷淋的液滴增大, 从而在颗粒表面铺展较厚, 干燥较慢, 易产生颗粒之间的粘结, 造成以团聚形式生长, 当喷淋密度过大时易造成床层塌陷; 相反, 喷淋密度较低时, 雾化质量较好, 液滴在颗粒表面铺展较薄, 干燥迅速, 以层式成长为主, 生长速率较慢。实验中取样观察也表明, 喷淋密度

在  $4.82 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  以下时颗粒以层式生长为主,  $4.82 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  以上则以团聚生长为主。

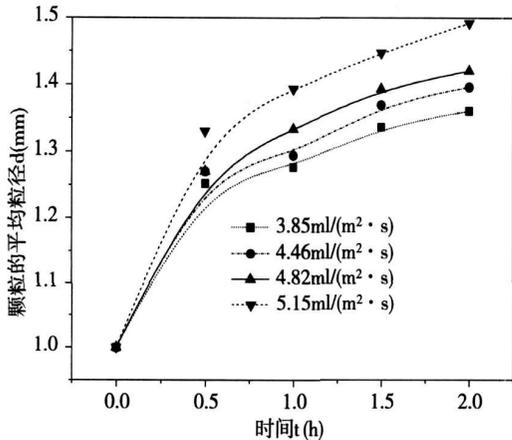


图5 喷淋密度对颗粒生长的影响

(流化气速  $0.95 \text{ m/s}$ , 床层温度  $130^\circ\text{C}$ , 真空度  $0.085 \text{ MPa}$ )

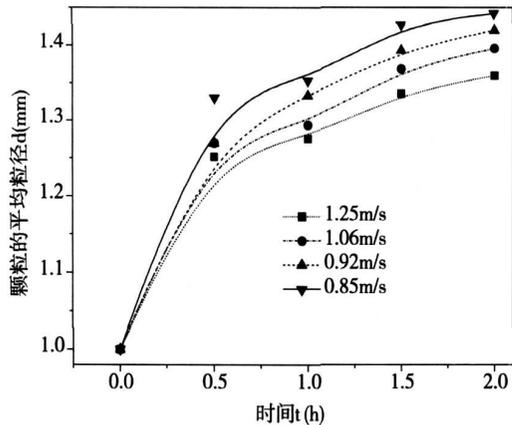


图6 流化气速对颗粒生长的影响

(喷淋密度  $4.8 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 床层温度  $125^\circ\text{C}$ , 真空度  $0.08 \text{ MPa}$ )

### 2.3 流化气速对颗粒生长的影响

图6是不同流化气速对颗粒生长影响的曲线。

由图6可看出<sup>[7]</sup>: 随流化气速的增加, 产品磷酸一铵颗粒的平均粒径呈下降趋势。这是因为流化气速越大, 颗粒与颗粒之间、颗粒与床壁之间相互碰撞磨损加剧, 使颗粒生长缓慢; 流化气速越小, 流化质量差, 颗粒运动不充分, 颗粒表面湿度差别增大, 易形成颗粒之间的粘结, 甚至床层塌陷的发生。所以, 过大或过小的流化气速对颗粒生长都有不利影响。实验表明, 可靠的表观流化气速范围为  $0.9 \text{ m/s} \sim 1.2 \text{ m/s}$ 。

图7是喷淋密度、床层温度对颗粒成粒的综合影响。归纳床层温度和喷淋密度两个主要操作参数的影响, 可见层式生长与团聚生长具有明显的操作分区: 分界线下部区域属于层式生长操作区, 一组典型的操作条件是床层温度  $125^\circ\text{C}$ , 喷淋密度  $4.38 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ; 分界

线上部区域属于团聚生长操作区, 一组典型的操作条件是床层温度  $117^\circ\text{C}$ , 喷淋密度  $3.68 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

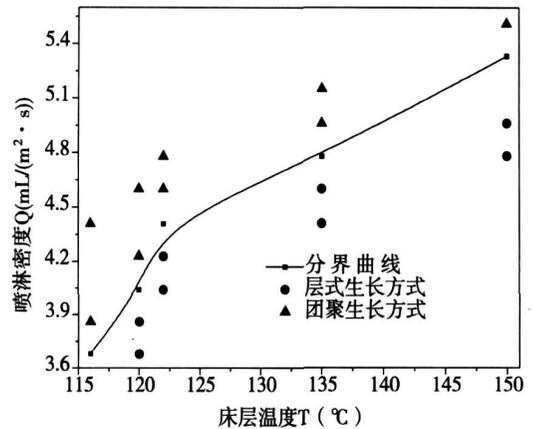


图7 操作分区示意图

### 3 结论

1) 实验表明, 锥形流化床喷雾造粒制备粒状磷酸二氢钙具有层式生长与团聚生长两种不同的成粒生长方式, 可靠的表观流化气速操作范围为  $0.9 \text{ m/s} \sim 1.5 \text{ m/s}$ 。

2) 归纳了床层温度和喷淋密度两个主要操作参数对成粒生长的影响, 得到了层式生长与团聚生长的操作分区图。层式生长的典型操作条件是床层温度  $125^\circ\text{C}$ , 喷淋密度  $4.38 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ; 团聚生长的典型操作条件是床层温度  $117^\circ\text{C}$ , 喷淋密度  $3.68 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

### 参考文献

- [1] 朱家骅, 夏素兰, 杜怀明, 等. DAP尾气循环联产MAP过程分析与现场实验[J]. 化工学报, 2004, 55(2): 1982-1988
- [2] 朱家骅, 周勇, 夏素兰, 等. 酸性物料流化氯化集成技术, 专利 200410040287. 7[P]. 2006
- [3] 连政国, 姜学东, 王延耀. 介绍国外两种典型的过热蒸汽干燥工艺[J]. 山东农机, 2000(4): 19-20
- [4] 吴洪, 赵君. 流化床造粒影响因素及层式成长模型的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1998(14): 357-364
- [5] Lee B S, Chu Juchin. Kinetics of Particle Growth in the Fluidized Calciner[J]. AIChE J., 1962, 18(1): 894-902
- [6] 孙士勇, 杜怀明, 周勇, 等. 过热蒸汽冷流化床流化特性和实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2008, 23(3): 24-27
- [7] 田兆君, 王晓静. 喷雾流化床造粒的层式生长模型试验[J]. 化学工程与工艺, 2002, 22(2): 104-107

(下转第 740 页)

鲜竹叶硫酸提取液的缓蚀效率,这在综合提取中是必然的,因为在前面的提取中,具有缓蚀作用的物质不可避免地要损失,而且多糖和黄酮本身就具有一定的缓蚀作用。但提取液与 0.001mol/L 碘化钾复配后,平均缓蚀效率高达 97.71%,表现出较好的缓蚀作用,可以用作工业酸洗缓蚀剂,同时也表明竹叶提取液与 0.001mol/L 碘化钾之间存在良好的缓蚀协同效应。

### 3 结 论

对竹叶进行了综合提取,分别得到多糖、叶绿素、黄酮和硫酸提取液,多糖的提取率为 1.27%,叶绿素的提取率为 3.94%,黄酮的提取率为 0.24%,综合提取后硫酸提取液的缓蚀效率为 89.55%,与 0.001mol/L 碘化钾复配后,达 97.71%,具有工业使用的价值。因此,无论从经济成本考虑,还是从原料的充分利用来看,对竹叶进行综合提取都具有可行性。

### 参 考 文 献:

[1] 王伟. 竹叶多糖提取、分离及检测技术研究 [D]. 湖南农业大学硕士学位论文, 2006

- [2] 张新申, 刘福华, 孙西征, 等. 竹叶中有效成分的分离研究 [J]. 四川大学学报, 2002, 34(6): 116-118
- [3] 孙永泰. 从竹叶中提取叶绿素 [J]. 天然产物分离, 2004, 2(6): 19-20
- [4] 许钢, 张虹, 胡剑. 竹叶中黄酮提取方法的研究 [J]. 分析化学研究简报, 2000, 28(7): 857-859
- [5] 唐浩国, 郑卫东, 陈宗道. 麻竹叶黄酮类成分研究 [J]. 中国农学通报, 2005, 21(4): 114-118
- [6] 李怡彬, 郑明初, 郑宝东. 竹叶黄酮微波提取工艺的研究 [J]. 农产品加工·学刊, 2006(1): 48-50
- [7] 唐小俊, 池建伟, 张名位, 等. 荔枝多糖的提取条件及含量测定 [J]. 华南师范大学学报, 2005(2): 27-31
- [8] 刘利萍, 代大煜. 一种快速测定蚕沙中叶绿素的方法 [J]. 重庆大学学报, 1999, 22(3): 139-142
- [9] 张英. 天然功能性添加剂—竹叶提取物 [J]. 精细与专用化学品, 2002(7): 20-22
- [10] 李洪玉, 孙静芸, 戴诗文. 竹叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2003, 26(8): 562-563
- [11] 郑兴文, 龚敏, 邹振, 等. 在硫酸介质中竹叶提取液的缓蚀性能及复配研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 439-442

## Preliminary Study of Comprehensive Extraction of Bamboo Leaves

ZHENG Xing-wen, HU De-hong, ZHAO Ha-tqin, XU Qiao, WANG Jie-yun, CAO Li-jiao

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China)

**Abstract** In this paper, water extraction was first used, then alcohol extraction, and acid leaching methods last exploited, which made a comprehensive extraction of bamboo leaves. The extraction rate was as follows: Polysaccharides 1.27%, chlorophyll 3.94%, flavonoids 0.24%. The inhibition efficiency of sulfuric acid extract was 89.55%, while its complex of potassium iodide (0.001mol/L) made the inhibition efficiency up to 97.71%.

**Key words** comprehensive extraction of bamboo leaves; polysaccharides; chlorophyll; flavonoids; corrosion inhibition

(上接第 736页)

## Experimental Investigation on Granulation Conditions for Production of Granular MAP by Spray Process in Superheated Steam Fluidized Bed

DU Hua-ming<sup>1</sup>, LUO Rong-zhen<sup>2</sup>, CHEN De-jun<sup>1</sup>, ZHANG Chen-hong<sup>1</sup>, ZHU Jia-hua<sup>3</sup>

(1. School of Material and Chemical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China

2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China

3. School of Chemical Engineering Sichuan University Chengdu 610065 China)

**Abstract** The experiment is conducted in the superheated steam fluidized bed to study the effects of the spray density, the temperature of the fluidized bed layer, and the gas velocity on the process of fluidizing ammonification and granulation of monoammonium phosphate (MAP) in a cone fluidized bed with the diameter of 120 mm at the bottom. A mechanism of the growth of MAP granular is discussed. And the working conditions of producing MAP granules are given for two cases.

**Key words** monoammonium phosphate; fluidized bed; superheated steam; granulation