

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.047+546.185+691.55.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУШКИ И ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
 ФОСФОГИПСА В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА И УСТАНОВЛЕНИЕ
 ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПЕЧИ

Г. О. ГРИГОРЯН, М. А. САФАРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Л. А. ГЮЛАМИРЯН

Приведены результаты термографических, кристаллооптических, фазово- и рентгеноструктурных анализов, а также удельные веса и степени гидратации образцов фосфогипса, взятых в процессе сушки.

Установлены удельная производительность печи по высушенному ангидриду и расход топлива.

Ранее [1] нами сообщены результаты исследования сушки и дегидратации фосфогипса в опытно-заводском масштабе во вращающейся печи. Настоящее исследование проведено с целью определения физико-химических свойств фосфогипса в процессе его обжига при различных производительностях печи.

Определение содержания влаги, удельного веса и гидратации дегидрированного фосфогипса в образцах, взятых по длине печи. Результаты определения влаги и удельный вес полученного ангидрита в образцах, взятых по длине печи, приведены в таблице 1. Как следует из полученных данных, влажность фосфогипса уменьшается, а удельный вес увеличивается по длине печи, и на выходе достигает величины, равной $2,9628 \text{ г/см}^3$, близкой к удельному весу природного ангидрита.

Таблица 1

Содержание влаги и удельный вес ангидрита, полученного по длине печи

Место отбора проб по длине печи, м	Температура, °С	В л а г а, %		Удельный вес	Примечание
		удаленная	оставшаяся		
14	620	37,31	10,69	2,5302	Количество подаваемой пасты. $3 \text{ м}^3/\text{час}$
9	720	43,25	4,75	2,5785	
5	800	44,94	3,06	2,6329	
Горячая головка печи	800	47,88	0,12	2,9628	

Одним из факторов, определяющих пригодность фосфогипса для применения в приготовлении цементной сырьевой шихты, является его способность к гидратации. При сушке и дегидратации фосфогипс проходил температурные зоны от 200 до 800°С. Качество полученного фосфогипса зависит от продолжительности его пребывания в зонах различной температуры.

Для исследования процесса гидратации использовали эксикаторный метод. Образцы ангидрита были взяты после холодильника и с пятого метра печи от горячей головки. Относительная влажность воздуха (φ) в эксикаторе обеспечивалась изменением концентрации серной кислоты. Как следует из опытных данных (табл. 2), при подаче в печь 3 м³/час пасты содержание влаги в ангидрите после семи суток хранения увеличивается от 0,140 до 0,246 ($\varphi = 57$) и 0,410% ($\varphi = 85\%$), а при подаче 4,0 м³/час пасты соответственно получено 0,361 и 0,715%. Образцы, взятые на пятом метре печи, увлажняются до 0,786 и 1,293%. При работе печи без цепной завесы и производительности печи до 4,2 т/час обнаружено увеличение количества влаги до 3,072%.

Удельный вес ангидрита после печи при работе с цепной завесой 2,998—3,001 г/см³, а при работе без цепной завесы 2,5321 г/см³. Удельный вес пробы с пятого метра печи также низкий, что показывает недостаточность времени для сушки и уплотнения. Данные по удельному весу, влажности и гидратации показывают, что ангидрит, полученный в печи при работе с цепной завесой (расход ~4 м³/час) и без цепной завесы (расход 3 м³/час), близок по свойствам к природному ангидриту.

Термографическое исследование образцов ангидрита. Исследовались образцы проб, взятых на 5, 9, 14, 26 м печи, а также после печи и из циклонов при работе печи с цепной завесой и без нее. Термограммы пяти образцов представлены на рисунке 1. При работе печи с цепной завесой температура на 5, 9, 14 и 26 метрах равнялась соответственно 780, 680, 600 и 160°. Несмотря на то, что фосфогипс проходит зоны 14, 9 и 5 м, где температура равна 600° и выше, термограммы показывают наличие эндотермических эффектов, характерных для перехода гипса в полугидрат (115°, 140°) и далее в растворимый ангидрит (170°, 230°, 163°, 175°, 200°), а также экзотермические эффекты, характерные для перехода растворимого ангидрита в нерастворимую форму (кр. 3, 4, 5). Ангидрит после печи и циклонов не имеет вышеуказанных эффектов (кр. 1, 2). По длине печи эндотермический эффект на дифференциальных кривых термограмм уменьшается, что говорит о протекании процессов сушки и дегидратации фосфогипса.

При подаче в печь 4,0 м³/час пасты и при работе печи без цепей ангидрит после печи имеет эндотермический эффект, что показывает непригодность полученного ангидрита для цементной шихты.

Таблица 2

Гидратация высушенного фосфогипса при относительной влажности воздуха (φ) 57, 75 и 85%

Место отбора проб	Количество подаваемой пасты	Уд. вес продукта	φ	Содержание влаги, %							Примечание	
				после сушки	с у т к и							
					1	2	3	4	5	6		7
После печи	3,00	2,9800	57	0,140	0,222	0,222	0,222	0,222	0,246	0,246	0,246	С цепной за-весой
			75	0,140	0,188	0,205	0,209	0,232	0,256	0,256	0,256	
			85	0,140	0,256	0,315	0,390	0,410	0,410	0,410	0,410	
	4,00	3,001	57	0,310	0,410	0,413	0,413	0,412	0,412	0,360	0,361	
			75	0,310	0,393	0,368	0,407	0,444	0,444	0,444	0,444	
			85	0,310	0,715	0,710	0,716	0,610	0,785	0,715	0,715	
2,8	—	57	—	0,059	0,073	0,092	0,100	0,100	0,102	0,102	Без цепной за-весы	
		4,2	2,5321	57	—	2,877	2,956	3,012	3,059	3,071		3,072
На пятом метре печи	2,35	2,590	57	—	0,803	0,853	0,786	0,786	0,786	0,786	0,786	С цепной за-весой
			75	—	0,821	0,829	0,836	0,878	0,878	0,878	0,878	
			85	—	0,902	1,293	1,293	1,293	0,293	1,293	1,293	
	3,00	2,600	57	0,130	1,507	1,062	1,530	1,530	1,530	1,530	1,704	Без цепной за-весы
			75	0,130	1,611	1,681	1,689	1,691	1,704	1,704	1,704	
			85	0,130	1,901	1,903	1,916	1,930	1,940	1,940	1,940	
Из цик-лона	2,8	2,630	57	—	2,170	3,602	3,643	3,650	3,719	3,719	3,719	
			3,00	2,9980	57	—	0,198	0,198	0,208	0,206	0,206	0,206

Таким образом, термографические исследования также подтверждают пригодность ангидрита, полученного при подаче в печь пасты до $4 \text{ м}^3/\text{час}$ (при работе печи с цепной загрузкой) и $3 \text{ м}^3/\text{час}$ при работе без цепей, для приготовления цементной сырьевой смеси.

Результаты исследования фазового состава фосфогипса по длине печи. Пробы фосфогипса, взятые по длине печи (26, 14,9 и 5 м) и после холодильника, подвергались кристаллооптическому и фазовому рентгеноструктурному анализу. Кристаллооптические исследования проводились иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 со стандартными иммерсионными жидкостями. Показатели преломления определены с точностью 0,003 и уточнены на рефрактометре ИРФ-22. Изучались пробы, взятые при температурах обезвоживания порядка $150\text{--}820^\circ$. Под микроскопом удалось различить в исходном фосфогипсе две фазы: первая фаза—истинный фосфогипс, выраженный простыми, характерными для него призматическими прозрачными кристаллами с хорошей спаянностью, с показателем преломления $N_{\text{ср}} = 1,523$; зерна имеют ясное двупреломление; вторая фаза, представленная темными побуревшими зернами изометрического очертания, составляет в общей массе $\sim 15\%$; показатель преломления ее $N_{\text{ср}} = 1,560$; зерна имеют ясное двупреломление, соответствующее показателю преломления полугидрата [2]. Размеры первой фазы $5\text{--}100 \text{ м}$, второй фазы— 20 м . В процессе обезвоживания меняется процентное соотношение описанных фаз, растут размеры и улучшается оформленность частиц.

Первая фаза мутноватая, плохо оконтуренная, размеры $5\text{--}200 \text{ м}$. Вторая фаза также плохо оформлена, размеры ее $5\text{--}70 \text{ м}$. В пробах, взятых с 26 м от горячей головки печи при температуре 360° , процентное соотношение первой и второй фаз составило 9:1 (рис. 2). Размеры фазы $5\text{--}150 \text{ м}$, в среднем 40 м . Размеры второй фазы меняются незначительно, а затем изменение вовсе прекращается. При $500\text{--}600^\circ$ на расстоянии 14 м от горячей головки печи фазовые соотношения таковы: первая фаза $\sim 93\text{--}94\%$, вторая фаза $\sim 6\text{--}7\%$. При этой температуре зерна значительно крупнее и лучше оформлены, размеры второй фазы $5\text{--}200 \text{ м}$. При $600\text{--}700^\circ$, т. е. на расстоянии 9 м от горячей головки печи, вторая фаза достигает $4\text{--}5\%$, размеры не меняются (рис. 3). Первая фаза размерами достигает $10\text{--}400 \text{ м}$. При $700\text{--}820^\circ$, т. е. на расстоянии 5 м от горячей головки печи, и в готовом продукте фаза II убывает до $2\text{--}3\%$. Первая фаза

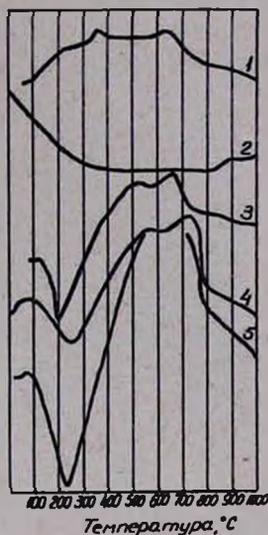


Рис. 1. Термограммы проб фосфогипса, взятых после холодильника (кр. 1), из циклона (кр. 2), с 5 (кр. 3), 9 (кр. 4) и 14 метра печи (кр. 5).

укрупняется до 500 μ в максимуме, в среднем 120 μ . Кристаллы хорошо оформлены, прозрачны и оконтурены. Зависимость роста кристаллов первой основной фазы от температуры и расстояния от горячей головки представлена на рисунке 4. Изменение соотношения фаз и размеров частиц фосфогипса — на микрофотографиях 3—5.

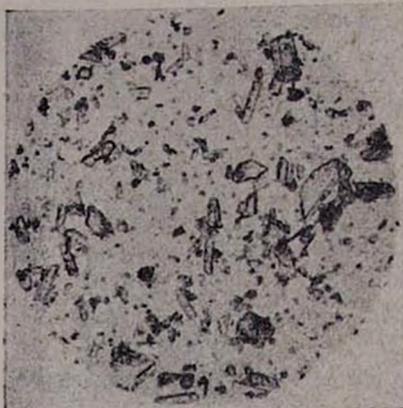


Рис. 2. Проба, взятая при 360°
(ув. 135).



Рис. 3. Проба, взятая при 710°
(ув. 135).

Дегидратированный фосфогипс после печи ($Q = 3$ м³/час пасты) состоит только из одной фазы — ангидрита крупных размеров (рис. 5).

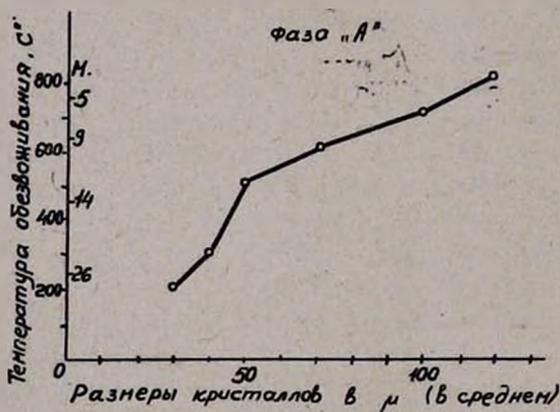


Рис. 4. Зависимость роста и оформления кристаллов от температуры обезвоживания.

Данные фазового рентгеноструктурного анализа подтвердили данные оптических исследований. Рентгеноструктурный анализ проводился методом порошкограмм, полученных в кобальтовом неотфильтрованном излучении в камерах РКД с расчетным диаметром 57,3 мм.

Получены межплоскостные расстояния (d/n) и интенсивности интерференционных максимумов (I) исходного гипса и проб, взятых соответственно при температурах обезвоживания 360, 710 и 820°. Из

сравнения структурных данных с соответствующими данными американской рентгенметрической картотеки ASTM 1953 г. [3] выясняется следующее: исходный материал, в основном, представлен обычным гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). На порошковой пробе кроме интерференционных линий гипса присутствуют также линии с межплоскостными расстояниями (d/n), равными 5,84; 2,76; 1,07; 1,64 и 1,29 Å, которые указывают на возможность присутствия в исходном материале также некоторого количества соединения, близкого к $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Проба, взятая при 360° , представляет собою смесь трех фаз, основной составляющей которой является соединение, близкое к $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Две другие фазы присутствуют в незначительном количестве, это — ангидрит и двуводный гипс. С повышением температуры наблюдается уменьшение относительного количества фазы, близкой к $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и увеличение количества ангидрита. Однако, значительная часть высушенного при 710° фосфогипса представлена фазой, близкой к $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.



Рис. 5. Фосфогипс после холодильника (ув. 135).

С повышением температуры до 820° наблюдается закономерное изменение соотношения фаз в высушенном фосфогипсе. Так, основная часть последнего состоит из ангидрита, меньшая часть представлена соединением, близким к $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Фосфогипс из холодильника состоит только из ангидрита. Как показывает фазовый рентгеноструктурный анализ проб фосфогипса, взятых по длине печи, количество двуводного гипса уменьшается по мере приближения к горячей головке печи вследствие превращения в ангидрит, и на пятом метре пробы представлены, в основном, ангидритом с частичным содержанием полугидрата, а после холодильника только ангидрит. Таким образом, химическим и физико-химическим изучением процесса гидратации, определением удельных весов, термографическими, кристаллооптическими и рентгеноструктурными анализами подтверждено, что при подаче в печь $3 \text{ м}^3/\text{час}$ пульпы можно получить ангидрит, пригодный для составления сырьевой смеси в производстве цементного клинкера. Так как анализ полученных результатов показывает, что при подаче в печь $3 \text{ м}^3/\text{час}$ пасты (уд. вес 1,55, влажность 48%) получается ангидрит, по физико-химическим свойствам отвечающий требованиям, предъявляемым к природному ангидриту, наши расчеты по производительности основываются на подаче указанного количества пасты. Для сушки и дегидратации расходуется $300 \text{ км}^3/\text{час}$ газа, объем печи $79,3 \text{ м}^3$ (просвет 1,7 м, длина 35 м). В печь подан природный

газ, содержащий 96,0% метана и 2% этилена. В камеру сжигания подано 3600 $\text{м}^3/\text{час}$ воздуха при коэффициенте избытка воздуха, равном 1,24. Расчетные данные по удельной производительности печи представлены в таблице 3. Как следует из полученных результатов

Таблица 3

Данные по удельной производительности печи

Производительность, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{час}$		Расход топлива, $\text{кг}/\text{кг}$		Расход тепла, $\text{ккал}/\text{кг}$	
по высушенному фосфогипсу	по воде	для получения высушенного фосфогипса	для удаления воды	для получения высушенного фосфогипса	для удаления воды
30,60	28,30	0,94	0,101	990,0	1075

В расчетах теплотворная способность газа принята 8000 $\text{ккал}/\text{м}^3$.

фосфогипс пригоден для цементной промышленности при удельной производительности печи 30,6 $\text{кг}/\text{м}^3$ час ангидрита. При работе же с цепной завесой производительность печи увеличивается на 25%. Полученные экспериментальные материалы, приведенные в работе [1] и в данном исследовании, позволяют рассчитать производительность печи при подаче в нее фосфогипса сухим способом, а также полученные ангидрита из печи с содержанием различного количества воды.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 I 1967

ՅՈՒՅՆՈՒԹՅՈՒՆ ԶՈՐԱՅՄԱՆ ԵՎ ԵՎ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. ՅՈՒՅՆՈՒԹՅՈՒՆ ՅԻԶՎԿՈՒԹՅՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ՝ ԲՈՎՄԱՆ ԳՐՈՑՅՍՈՒՄ ԵՎ ՎԱՌԱՐԱՆԻ ԱՐՏԱԴՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ:

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ԳՅՈՒԱՄՊՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Զորացման և շրագրկման պրոցեսում վառարանի տարբեր մասերից վերցված են ֆոսֆոգիպսի նմուշներ, կատարված են թերմոգրաֆիական բյուրեղաօպտիկական, ռենտգենագրաֆիկական ուսումնասիրություններ և որոշված են նմուշների տեսակարար կշիռները: Ստացված տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ անհիդրիտի որակը բավարարում է ցեմենտի կլինկերի արտադրությանը ներկայացվող պահանջին այն դեպքում, երբ վառարանի յուրաքանչյուր խորանարդ մետրից ստացվում է 30,6 կգ պրոդուկտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, М. А. Сафарян, Арм. хим. ж., 21, 521 (1968).
2. Труды НИУИФа, вып. 160. Гипс и фосфогипс. Сб. статей по хим. переработке гипса и фосфогипса, под. ред. акад. С. М. Вольфковича, Москва, 1958 г.
3. A. S. T. M. (X-ray Diffraction Data. Amer. Soc. for Testing Materials. 1953).