

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8+66.047+66.093.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ
 И ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

I. СУШКА И ДЕГИДРАТАЦИЯ ФОСФОГИПСА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ*

Г. О. ГРИГОРЯН и М. А. САФАРЯН

Изучена кинетика сушки и дегидратации фосфогипса в опытно-заводской вращающейся печи.

Исследованы температурный режим и содержание воды в фосфогипсе по длине печи, а также распределение полученного продукта на выходе из печи, в циклонах и промбашне, позволяющей определить производительность печи, когда в качестве продукта получается нерастворимый или растворимый ангидрит, а также полугидрат и двуводный гипс.

Установлено изменение содержания P_2O_5 и фтора в фосфогипсе по длине печи. Предложена технологическая схема процесса.

При использовании фосфогипса, побочного продукта экстракционной фосфорной кислоты, взамен природного гипса или ангидрита, требуется его сушка или дегидратация [1, 2]. Однако, в литературе не приводятся технологические схемы и необходимые параметры для проектирования установок по его сушке и дегидратации.

В данной работе нами делается попытка пополнить этот пробел. Фосфогипс, полученный на Воскресенском химзаводе, в среднем имеет следующий химический состав.

Таблица 1

CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	F	Нераствори- мый осадок	H ₂ O
24,34	35,73	0,78	0,41	0,77	38,09

В печь намечалось подавать фосфогипс в виде пасты. Поэтому, нами исследовалась зависимость удельного веса пасты от содержащейся в ней воды и возможность транспортировки ее центробежными насосами. Опыты проводились в лабораторных и опытно-заводских масштабах. Общее содержание воды в пасте определялось сушкой в сушилке до постоянного веса при температуре 350°C. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

* В работе принимали участие инженеры А. В. Галстян и Х. Г. Сирунян.

Как следует из рисунка, при содержании воды в пасте до 55% зависимость удельного веса от содержания влаги имеет прямолинейный характер; дальнейшее уменьшение количества воды приводит к отклонению от этой зависимости.

Паста готовилась в бак-мешалке диаметром $1,5 \times 1,5$ м (объем $1,75$ м³), снабженной пропеллерной мешалкой диаметром $0,5$ м и скоростью вращения 120 об/мин.; с помощью центробежного насоса ПН-4, производительностью 80 м³/час, обеспечивалась циркуляция пасты (~ 30 раз в час).

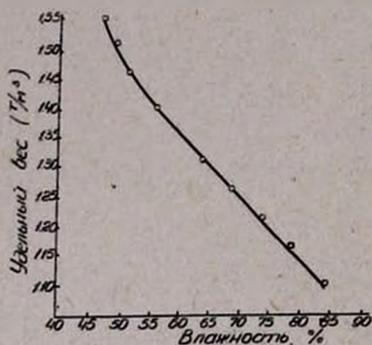


Рис. 1. Зависимость удельного веса пасты от содержания воды в ней.

Фосфогипс при хранении теряет воду; образующиеся при этом комки значительно увеличивали время приготовления пасты; при просеивании фосфогипса через сито 1 отв/см² производительность значительно увеличивалась и составила 18 м³ пасты за смену. Поскольку агрегаты по сушке и дегидратации будут установлены в основном на заводах, производящих фосфогипс, то в сушильный агрегат поступит фосфогипс

прямо после фильтра с влажностью $45-50\%$ и, следовательно, вышеуказанное затруднение будет устранено.

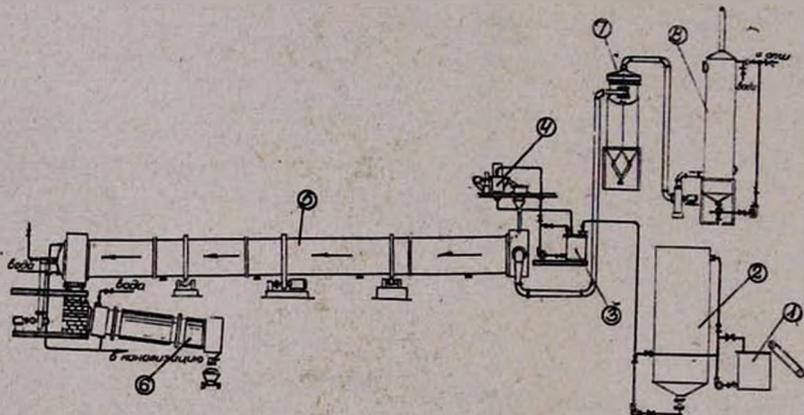


Рис. 2. Схема установки по сушке и дегидратации фосфогипса во вращающейся печи.

Сушка и дегидратация фосфогипса нами изучались в печи, как с цепной, так и без цепной завесы по следующей технологической схеме (рис. 2). Приготовленная в бак-мешалке (1) паста периодически направлялась в коррекционный бассейн (2) (объем 100 м³). Готовая паста из бассейна подавалась центробежным насосом в контактный чан печи (3), а оттуда ковшевым дозатором (4) в заранее подогретую печь (уклон печи 3°), вращающуюся со скоростью $1,7$ об/мин.

Готовый продукт из печи (5) через барабанный холодильник (6) (длина 9 м, диаметр 1,4 м, уклон 3°, скорость вращения 3 об/мин) подавался в вагонетки и после взвешивания загружался в бункер.

Печь приводилась в рабочее состояние в следующей последовательности: подключался хвостовой вентилятор, включался привод печи, после чего зажигался факел и в печь подавалась воздушно-газовая смесь. Для обеспечения устойчивого температурного режима печь на холостом ходу подогревалась в течение 8 часов. Скорость газа в печи составляла $1,50 \div 1,83$ м/сек, отходящие газы, проходя через циклоны НИИОгаза (ЦЕ-24), со скоростью 11,7—14,0 м/сек поступали в промывные скруббера диаметром 2 м, высотой 9 м. Внутри аппарата расположены три сетки с живым сечением 24%. Скорость газа в скрубберах — 1,3—1,59 м/сек, плотность орошения — $1,8 \div 2,0$ м³/м² час.

Подбор технологического режима печи. В производстве цемента с применением гипса явление смешивания цементной сырьевой смеси зависит не только от степени измельчения исходных материалов, но и от генезиса применяемого гипса. Смешивание сырьевой смеси приводит к серьезным затруднениям при ее выгрузке из бункеров, вследствие чего требуется установка пневматических плиток у конических частей бункеров или применение ручного труда.

В работе [1], проведенной в лабораторных условиях в статическом режиме с гипсом Нырковского месторождения, показано, что продукт сушки, образующийся при температуре 600—800° представляет собой нерастворимый ангидрит, характеризующийся минимальной гигроскопичностью, удовлетворительной сыпучестью и малой комкуемостью. При 300—400° получают растворимые гигроскопические ангидриты, быстро переходящие в полугидрат; температура в головке печи поддерживалась 780—800°.

С целью изучения температурного режима печи, а также кинетики сушки фосфогипса, позволяющей определить производительность печи при получении нерастворимого или растворимого ангидрита, а также полугидрата и двухводного гипса, на 5, 9, 16 и 26 метрах печи были сделаны отверстия для отбора проб и установлены термомпары. Количество пульпы, подаваемой в печь, изменялось от 1,5 м³/час до 4,2 м³/час (уд. вес—1,55, общее количество воды 48—51,5%).

В процессе опыта измерялись: температура подаваемого в печь газа, воздуха, пульпы, выходящего из печи ангидрита, отходящих газов, пыли из циклона, наружной части печи на 9,14 и 26 метрах, а также количество подаваемой в промыватель воды и степень ее мутности на выходе из аппарата. Замерялось количество подаваемой пасты, получаемого ангидрита, пыли из циклона и из промывателя, анализировались пробы, взятые из печи в точках отбора из циклонов, горячей головки печи и после холодильника, на содержание воды при температуре 85, 110, 350°, проводился анализ полученного про-

дукта после холодильника, из циклонов, (CaO , SO_4 , F, влага, R_2O_3 , P_2O_5). P_2O_5 определялось магниальным методом, фтор методом отгонки, SO_4 —осаждением, Ca и Mg-комплексометрическим титрованием [3]. Технологический режим после установления фиксировался каждые полчаса.

Таблица 2

Материальный баланс ангидрита при работе печи с цепной завесой и расхода пульпы $3,0 \text{ м}^3/\text{час}$

расчетное	Количество ангидрита, кг					Несоответствие в материальном балансе	Унос из печи, %	Улавливание		Примечание
	из холодильника	из циклонов	из промывателя	из холодильника, циклонов и промывателя	в циклоне, %			в промывателе		
2230	1780	230		2096,8	5,5	20,20	10,30	3,97	Количество подаваемой пасты $3,0 \text{ м}^3/\text{час}$, удельный вес $1,52 \text{ г/см}^3$, содержание влаги 48—51,20%. Измерения проводились после двух часов	
	1790	240		2116,8	5,3	19,80	10,80			
	1790	235		2051,8	5,2	19,70	10,50			
	1750	316		2152,8	3,5	21,60	14,20			
	1770	220	86,8	2076,8	7,0	19,10	9,75			
	1780	220		2086,8	6,2	20,00	9,75			
	1740	270		2096,8	6,3	21,80	12,00			
	1740	260		2086,8	6,3	21,80	11,70			
	1730	280		2096,8	5,5	22,30	12,60			
	1780	200		2066,8	7,2	20,20	9,00			

В таблице 2 приведен материальный баланс печи при работе в течение 24 часов, подаче пульпы со скоростью $3 \text{ м}^3/\text{час}$. Как следует из приведенных данных, отклонения в материальном балансе составляют $3,5\text{—}7,2\%$; при работе печи в течение более короткого времени (пять часов) неувязка в материальном балансе составила $\sim 20\text{—}30\%$. При работе печи без цепной завесы за указанный период в печи устанавливается устойчивый режим и отклонение в материальном балансе составляет $2\text{—}5\%$. Сравнительно быстрое установление режима при работе без цепной завесы объясняется быстрым движением фосфогипса в печи.

Во время опытов, в зависимости от количества подаваемой в печь пасты, расход газа изменялся от 240 до $340 \text{ нм}^3/\text{час}$, а воздуха, подаваемого в камеру горения—от 2900 до $4100 \text{ нм}^3/\text{час}$. Температура выходящего ангидрита колебалась от 450 до 550°C . На 5, 9, 14 и 26 метрах печи изменение температуры соответственно составляло 760—820; 680—780; 600—710 и 200— 350° .

На рисунках 3 и 4 показана зависимость количества ангидрита, полученного из печи (кр. 1), в циклонах (кр. 2) и башне уловителя (кр. 3) от количества подаваемой в печь пасты. Как следовало ожидать, увеличение расхода пасты приводит к увеличению количества

ангидрита, получаемого из печи. Практически эта зависимость в условиях проведенных опытов имеет прямолинейный характер (кр. 1).

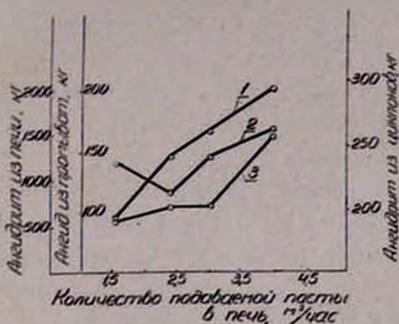


Рис. 3. Зависимость количества ангидрита, полученного из печи (1), из циклонов (2), из башни-уловителя (3), от количества подаваемой в печь пасты (с цепной завесой).

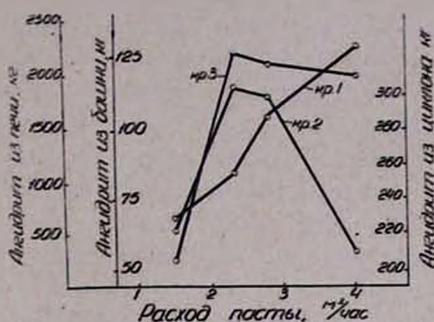


Рис. 4. Зависимость количества ангидрита, полученного после печи (кр. 1), в циклонах (кр. 2), в башне-уловителе (кр. 3) от количества подаваемой в печь пасты (без цепей).

При работе с цепной завесой увеличение количества подаваемой пасты от 1,5 до 2,34 м³/час приводит к уменьшению уноса (от 32 до 20%) (рис. 5, кр. 1), а следовательно и к уменьшению количества ангидрита в циклоне. Однако, количество ангидрита, улавливаемого в промывной башне, увеличивается на 35%, что объясняется дисперсностью продукта. При работе печи без цепной завесы с этими же показателями обнаруживается обратная картина—увеличение расхода пасты не приводит к уменьшению уноса (рис. 5, кр. 2). Так, если при работе с цепной завесой это изменение составляет при расходе пасты 1,5 и 2,35 м³/час, соответственно 36 и 19,8, то при работе без цепной завесы имеем 32 и 29,4%. При этом количество циклонного продукта сильно (~на 50%) увеличивается.

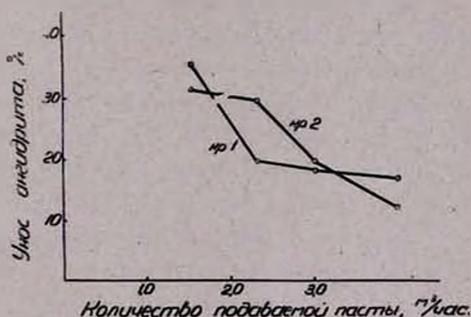


Рис. 5. Зависимость уноса ангидрита (%) из печи от количества подаваемой пасты при работе печи без цепной завесы (2) и с нею (1).

Полученные данные нами объясняются следующим образом. При работе с цепной завесой и увеличении расхода пасты определенное количество уносимого ангидрита задерживается цепями, что приводит к резкому снижению уноса. При работе же печи без цепной завесы уходящий с газами ангидрит, не встречая препятствий, выходит из печи. Поэтому в этом случае нет резкого уменьшения уноса ангидрита из печи при увеличении подачи пасты от 1,5 до 2,35 м³/час, и сильно увеличивается количество ангидрита из циклона и промывной

башни. Дальнейшее увеличение количества подаваемой пасты приводит к резкому уменьшению уноса из печи, а следовательно и количества ангидрита, получаемого из циклонов и промывной башни. Эти результаты нами объясняются тем, что увеличение количества подаваемой пасты приводит к увеличению количества пульпы в начале печи, создающей завесу, улавливающую ангидрит, отходящий с газами. Для создания аналогичных условий в печи с цепной завесой требуется сравнительно меньшее количество пульпы.

Увеличение расхода пасты от 2,34 до 4 м³/час при работе с цепной завесой не оказывает заметного влияния на степень улавливания, т. к. наличие цепной завесы и увеличение подачи пасты приводит к уменьшению живого сечения печи в цепной зоне, что увеличивает скорость газа и, следовательно, ухудшает условия возврата ангидрита в головку печи.

При отсутствии цепей скорость отходящих газов в цепной зоне низка; поэтому увеличение расхода пасты ведет к значительному уменьшению пылеуноса по сравнению с работой печи с цепной завесой (рис. 5).

Ситовая характеристика фосфогипса и ангидрита. Ситовой анализ ангидрита проводился мокрым способом, т. к. в сухом виде сито забивалось. Пробы обрабатывались водой на сите 0047 мм. Остаток высушивался при температуре 110°C, а затем просеивался на ситах от 1 до 0047 мм. Ситовой анализ фосфогипса, а также гранул ангидрита, полученных при работе печи без цепей, проводился сухим способом. Результаты замеров представлены в таблице 3. После сушки ангидрит получался весьма дисперсным (89,7—93,2% проходит сквозь сито 0047 мм). Гранулы, полученные при работе печи без цепей, при небольшом усилии рассыпались, размер гранул достигал—10 мм, причем процент крупной фракции колебался от 5 до 26%.

Зависимость температурного режима от производительности печи. Увеличение количества пасты, подаваемой в печь, при постоянной тепловой нагрузке и работе как с цепной завесой, рис. 6, кр. А, так и без нее, рис. 6, кр. Б, как и следовало ожидать, ведет к снижению температуры в зонах печи. При работе печи без цепной завесы снижение температуры в зонах при повышении производительности печи имеет практически прямолинейную зависимость, что объясняется тем, что при наличии цепной завесы создаются хорошие условия для компенсации тепла, а это приводит к понижению температуры отходящих газов и, следовательно, к повышению температуры материала в холодном конце печи.

Изменение содержания фтора и P₂O₅ в образцах фосфогипса, взятых по длине печи. Фосфогипс содержал P₂O_{5,общ.} 1,3%, из них 0,51% в виде H₃PO₄. Содержание фтора составляло до 0,7% (в пересчете на сухой фосфогипс). Изучалось изменение содержания фтора в фосфогипсе по длине печи. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица

Ситовая характеристика исходного и высушенного фосфогипса

Наименование проб	Размер сит, мм															
	10	7	5	3	2	1	085	063	040	0315	025	016	010	0074	0047	—0017
Остаток на сите, %																
Исходный фосфогипс	—	—	—	—	—	0,57	0,07	0,107	0,78	0,43	0,57	15,18	8,09	1,94	8,88	63,39
Ангидрит из горячей головки вращающейся печи (с цепями)	—	—	—	—	—	—	следы	следы	следы		0,40	0,40	0,4	1,80	3,80	93,20
Ангидрит из горячей головки вращающейся печи (без цепей)	—	—	—	—	—	2,20	0,20	следы	0,40	0,40	0,20	0,90	0,60	2,00	3,40	89,70

Ситовая характеристика гранул

Ангидрит из горячей головки вращающейся печи (без цепей)	4,86	4,86	3,28	5,76	2,28	1,64	0,54	0,99	1,44	—	14,32	—	59,83	—	—	—
	26,35	14,26	9,98	9,03	5,99	2,38	0,71	1,05	0,92	—	1,60	—	27,68	—	—	—

Таблица 4

Изменение содержания фтора в пробах фосфогипса,
взятых по длине печи

Место взятия пробы, м	Исходное	14	9	5
Температура места отбора пробы, °С	20	660	760	760
Содержание фтора, ‰	0,7	0,5	0,37	0,32

Как видно из приведенных данных, на 9-ом метре печи, когда фосфогипс в основном потерял воду (рис. 7), потери фтора составили 47,2‰, а на пятом метре—54,3‰, т. е. 50‰ первоначального фтора теряется в процессе сушки; на 26-ом метре ($t=360^\circ$) фосфор в виде H_3PO_4 отсутствует. Снижение содержания P_2O_5 по длине печи не обнаружено. Так, если в исходном фосфогипсе P_2O_5 содержится 1,3‰, то на 14, 9 и 5-ом метрах это количество практически не изменялось.

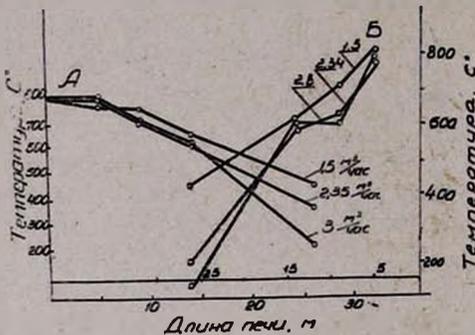


Рис. 6. Зависимость температурного режима по длине печи от производительности при работе с цепной завесой (А) и без цепной завесы (Б).

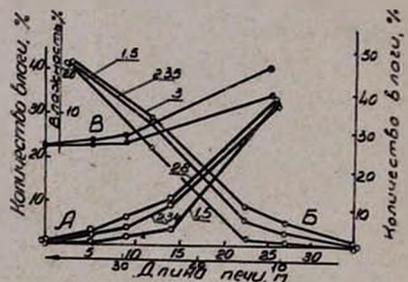


Рис. 7. Зависимость содержания воды (А и Б) и влажность (В) в фосфогипсе по длине печи от производительности печи при работе без цепной завесы и с цепной завесой.

Известно, что при 213° $2H_3PO_4$ теряет одну молекулу воды. Однако, как уже было сказано, это не приводит к уменьшению количества P_2O_5 в ангидрите. Обнаружено, что с 26 метра по длине печи (температура 300°) свободный P_2O_5 отсутствует, появляется лимоннорастворимый P_2O_5 , ~30‰ от общего P_2O_5 .

Содержание воды в фосфогипсе при его сушке по длине печи в зависимости от ее производительности. При работе как с цепной завесой, так и без нее и при температуре холодной головки $150-200^\circ$ и горячей головки до 800° , на 26-ом метре от горячей головки печи содержание воды в фосфогипсе составляло примерно 33‰. На 14-ом метре содержание воды сильно снизилось и составило при подаче в печь 2,8—3 м³/час пасты 9—11, а при 1,5 и 2,35 соответственно 3—9‰ и 3,3 и 8,37‰ при работе без цепной завесы, а при работе с цепной завесой—1,84 и 72‰. На 9-ом и 5-ом метрах содержание воды со-

ставляло: при работе с цепной завесой и расходе пульпы 1,5, 2,34, 2,8—3,0 м³/час — соответственно 0,886, 3,25, 6,26%, а при работе без цепной завесы—1,32, 3,57, 6,01%.

Содержание влаги (фосфогипс сушился при 110°) на 26-ом метре составляет при подаче пасты 1,5 м³/час — 12%, а при 3 м³/час — 22%, на 9 и 5-ом метрах лишь 1—3%, т. е. вся свободная влага фактически удалена.

Содержание влаги в фосфогипсе после холодильника при работе печи без цепей при производительности 1,5, 2,39, 3,0 и 4,0 м³/час соответственно составляло 0,18, 0,27, 0,32, 0,42, при работе с цепной завесой при производительности 1,5, 2,34, 2,8. 4.2—0,12, 0,30, 0,82, 2,22.

Как видно из данных, фосфогипс при работе с цепной завесой при подаче в печь пасты до 4,0 м³/час практически полностью дегидратировался. При работе без цепей аналогичный результат достигается при подаче пасты в количестве 3,0 м/час. Однако для определения производительности печи по нерастворенному ангидриту необходимо установление удельного веса, степени гидратации высушенного фосфогипса, а также проведение термографического, кристаллооптического и фазового рентгеноструктурного анализов, подтверждающих образование нерастворимого ангидрита, характеризующегося минимальной гигроскопичностью, удовлетворительной сыпучестью и малой комкуемостью. Результаты этих исследований будут приведены в следующем сообщении.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 I 1967

ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ՉՈՐԱՅՄԱՆ ԵՎ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

1. ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ՉՈՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԶՐԱԶՐԿՈՒՄԸ ՊՅՏՎՈՂ ՎԱՌԱՐԱՆՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ՍԱՅԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ֆոսֆոգիպսի չորացումը և ջրազրկումը 35 մ երկարությամբ և 2,0 մ (աշխատողը 1,7 մ) տրամագիծ ունեցող պտտվող վառարանում, շղթաներով և առանց շղթաների աշխատելու պայմաններում: Ֆոսֆոգիպսը վառարան է տրվել մածիկի վիճակում, 48—50% ջրի պարունակությամբ: Ուսումնասիրված է վառարանի նյութական բալանսը և ջերմաստիճանային ռեժիմը՝ կախված վառարան տրվող մածիկի քանակից, ինչպես նաև H₂O, P₂O₅ և F քանակների փոփոխվելը վառարանի 5, 9 և 26-րդ մետրերում: Ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա տրված է վառարանի աշխատանքի օպտիմալ ռեժիմը, ինչպես նաև անհիդրիտի ստացման տեխնոլոգիական սխեման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Труды НИУИФА-а. Выпуск 160. Гипс и фосфогипс. Москва, 1958 г.
2. Труды НИУИФА-а. Выпуск 208. Аспирантские работы. Москва, 1965 г.
3. *Ф. Н. Кельмеч, Е. Б. Бруцкус, Р. Ж. Ошерович*, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, Москва, 1963 г.