

РАЗРАБОТКА ИНТЕНСИВНОГО СПОСОБА СУШКИ ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ ДВУВОДНОГО ГИПСА

1. ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА И ГИДРАТАЦИИ РАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА

Г. О. ГРИГОРЯН, С. С. КАРАХАНЫАН и Л. Г. БАГИНОВА

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 25 IV 1968

Изучены дегидратация фосфогипса в интервале температур 200—500° с получением растворимого ангидрита и его гидратация при относительной влажности воздуха 75% и смачивании водой. Показана возможность получения двуводного гипса с заданной остаточной влажностью при смешении влажного фосфогипса с растворимым ангидритом. Предложена новая схема сушки фосфогипса.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 2.

Одним из основных условий использования фосфогипса в цементной промышленности для регулирования сроков схватывания и в сельском хозяйстве взамен природного гипса является применение его в форме двугидрата.

Фосфогипс, полученный в производстве экстракционной фосфорной кислоты, содержит в среднем 40—45% общей влаги и находится в виде подвижного шлама, транспортировка которого связана с большими трудностями. Для транспортировки, дозировки, хранения и перемешивания механическая влага двуводного гипса не должна составлять более 8—12%.

Известно, что отщепление 1,5 молекулы воды от дигидрата сульфата кальция начинается уже при 66—70°; поэтому для организации сушки фосфогипса с получением двуводного гипса необходимо, чтобы температура материала в печи не превышала 60°. Проведение процесса сушки при этих условиях приводит либо к снижению производительности печи, либо к нерациональному использованию тепла.

Задача настоящей работы сводится к проведению сушки части фосфогипса при более высокой температуре до состояния растворимого ангидрита, а затем, путем смешивания его с исходным фосфогипсом—к получению дигидрата сульфата кальция с необходимым содержанием механической влаги [1].

Экспериментальная часть

Работа проводилась с полученным из Воскресенского химкомбината фосфогипсом следующего химического состава (%): CaSO_4 —93,75, P_2O_5 —1,41, F_2 —0,242, нераствор, остаток—4,32, п. п. п.—0,7.

Сушку фосфогипса проводили в лабораторном сушильном шкафу в интервале температур от 200 до 500° при продолжительности нагрева: 15, 30, 60 и 90 минут по 500 г в каждом опыте. Гидратацию высушенных проб проводили после их охлаждения в эксикаторе в открытых бюксах, помещенных над насыщенным раствором хлористого натрия, при относительной влажности воздуха (φ) 75%.

Относительная влажность 75% является [2] стабильным состоянием полуводного гипса. Пробы выдерживались в эксикаторе в течение 7 дней. Ежедневно определялась степень гидратации продуктов обжига (по прибавке веса).

Обсуждение результатов

В таблице 1 сведены результаты сушки фосфогипса в зависимости от температуры и времени нагрева. Как видим, при всех температурах (200, 250, 300, 350, 400 и 500°) в течение 30 минут пробы оказываются в достаточной степени обезвоженными и по содержанию остаточной влаги мало разнятся.

Таблица 1

Т-ра сушки материала, °C	Время, мин	Гидратная вода, %
200	15	2,95
	30	0,67
	60	0,42
	90	0,42
250	15	2,86
	30	0,50
	60	0,49
	90	0,47
300	15	1,37
	30	0,50
	60	0,30
	90	0,25
350	15	1,80
	30	0,40
	60	0,35
	90	0,27
400	15	1,80
	30	0,40
	60	0,35
	90	0,27
500	15	0,37
	30	—
	60	—
	90	—

Таблица 2

Гидратация продуктов сушки при $\varphi=75\%$

Режим сушки		Содержание H ₂ O (% прибавки веса)					
температура, °C	время, мин	после хранения в эксикаторе, сутки					после подсушивания
		1	2	3	4	7	
200	30	7,50	7,50	7,67	7,67	7,67	5,16
	60	7,62	7,68	7,82	7,82	7,83	5,40
	90	7,52	7,62	7,72	7,72	7,73	5,50
250	30	7,07	7,09	7,09	7,0	7,2	5,02
	60	7,09	7,12	7,12	7,13	7,22	4,95
	90	7,32	7,29	7,29	7,3	7,3	5,05
300	30	6,93	6,93	7,16	7,16	7,20	4,72
	60	5,9	5,92	6,2	6,3	6,3	4,50
	90	6,65	6,72	6,96	7,02	7,02	4,22
350	30	4,43	4,37	4,61	5,67	4,67	3,07
	60	4,87	4,87	4,86	4,87	4,87	3,11
	90	4,29	4,29	4,29	4,20	4,20	2,65
400	30	2,54	2,54	2,89	2,85	2,83	1,65
	60	2,14	2,18	2,55	2,5	2,49	1,24
	90	2,17	2,49	2,49	2,5	2,50	1,27
500	30	0,985	1,985	1,49	1,49	1,49	0,282
	60	1,26	1,28	1,77	1,77	1,76	0,265
	90	0,58	1,06	1,03	1,01	1,07	0,225

Результаты изучения гидратации продуктов сушки при относительной влажности 75% приведены в таблице 2. Из полученных данных видно, что прибавка веса в пробах, высушенных при 200—250°, после первых суток хранения достигает равновесного состояния и

примерно соответствует количеству воды в полугидрате сульфата кальция. Дальнейшее увеличение температуры сушки замедляет процесс гидратации гипса, а для проб, высушенных при 500° , оно составляет $0,22-0,28\%$, что объясняется наличием в пробе большого количества нерастворимого ангидрита. По существующей методике [2] проводили определение фазового состава продуктов гидратации, результаты которого приведены в таблице 3, откуда видно, что в пробах, высушенных при $200-250^{\circ}$, нерастворимый ангидрит почти отсутствует, но по мере увеличения температуры сушки фосфогипса количество его растет, что приводит к нежелательным результатам.

Таблица 3

Режим сушки		Состав продукта сушки, %		Состав продукта после гидратации, %		
температура, $^{\circ}\text{C}$	время, мин	CaSO_4 раст. ангидрит	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 нераст. анг. (по разности)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
200	30	80,7	11,3	86,5	—	6,33
	60	84,7	6,2	87,1	—	6,65
	90	86,2	3,3	86,2	—	6,55
300	30	78,9	7,6	91,3	0,9	1,73
	60	77,8	9,3	90,9	1,0	1,89
	90	78,7	7,5	89,5	1,0	1,25
300	30	72,5	5,7	78,2	15,0	—
	60	68,0	4,7	72,7	21,0	—
	90	67,0	4,7	71,7	22,0	—
350	30	46,3	3,7	50,0	43,7	—
	60	46,9	3,6	50,5	43,7	—
	90	39,9	3,9	43,8	59,9	—
400	30	5,7	—	7,8	86,4	—
	60	3,9	—	5,9	87,8	—
	90	4,1	—	6,0	87,7	—
500	30	2,4	—	2,7	90,3	—
	60	2,1	—	2,4	30,1	—
	90	2,1	—	2,2	90,7	—

Примечание: все пробы хранились при $\varphi = 75\%$ в течение суток.

С целью получения двухводного гипса изучали гидратацию высушенных проб путем их смачивания (табл. 4). Проб, высушенные при 200 и 250° , после смачивания водой уже через 2 часа полностью восстанавливаются до состояния двухводного гипса, и количество связанной воды в них после удаления гигроскопической влаги (при 60° до постоянного веса) составляет $19,35$ или $99,2\%$ стехиометрической нормы.

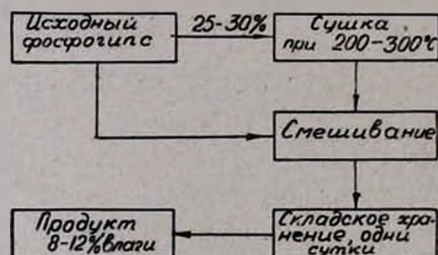
В пробах, высушенных при 300° (30 и 60 минут), время гидратации гипса до двухводного составляет 1 сутки, а в остальных пробах полное превращение полуводного гипса в двухводный не заканчивается даже через 7 суток.

Полученные результаты послужили основой для разработки схемы интенсивной сушки фосфогипса с получением дигидрата сульфата

Таблица 4

Температура сушки фосфогипса, °С	Время сушки, мин	Прибавка веса после удаления гигроскопической влаги, %				
		через 2 часа после смешения	через 1 день	через 2 дня	через 3 дня	через 6 дней
200	30	19,3	0,04	нет	—	—
	60	19,3	—	—	—	—
	90	19,3	—	—	—	—
250	30	19,35	—	—	—	—
	60	19,35	—	—	—	—
	90	19,35	—	—	—	—
300	30	18,9	0,64	—	—	—
	60	18,4	0,98	—	—	—
	90	18,8	—	—	—	—
400	30	10,0	0,13	—	0,31	0,24
	60	10,1	0,19	0,84	1,17	0,34
	90	10,0	0,16	0,98	1,14	0,33
500	30	3,1	0,08	0,29	0,43	0,38
	60	3,0	0,12	0,19	0,39	0,35
	90	3,0	0,08	0,20	0,39	0,31

кальция с содержанием до 12% механической влаги. Сущность метода заключается в следующем: часть влажного фосфогипса высушивается до состояния растворимого ангидрита при 200—300°, смешивается с исходным влажным фосфогипсом и после складского хранения в течение суток весь растворимый ангидрит превращается в двухводный гипс.



Принципиальная схема сушки фосфогипса.

Полученные результаты подтверждены термографическими, рентгенографическими и кристаллооптическими анализами.

Таким образом, разработанный способ дает возможность исключить непосредственную сушку большей части исходной массы фосфогипса, обеспечивает значительную интенсификацию процесса за счет возможности его проведения при более высокой температуре, что приводит к экономии топлива и трудовых затрат.

ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎ ԶՈՐԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

1. ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՐԱՏԱՑՄԱՆ ԵՎ ԼՈՒԾԵԼԻ ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՆԱՆՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո մ

200—500°-ի սահմաններում ֆոսֆոգիպսի դեհիդրատացման, օդի 75% հարաբերական խոնավության պայմաններում և թաց միջավայրում լուծելի անհիդրիտի հիդրատացման ուսումնասիրությունը թույլ է տվել մշակելու ֆոսֆոգիպսի ինտենսիվ շորացմամբ երկշուր գիպսի ստացման եղանակ:

Մշակված եղանակի իմաստը կայանում է նրանում, որ 40—45% խոնավություն պարունակող ֆոսֆոգիպսի միայն մի մասը շորացվում է 200—300°-ում, մինչև լուծելի անհիդրիտի վիճակը, այնուհետև ստացված շոր նյութը խառնվում է թաց ելանյութի հետ, որի խոնավության շնորհիվ մեկ օրվա ընթացքում լուծելի անհիդրիտը վերականգնվում է երկշուր գիպսի: Խառնման ժամանակ թաց և շոր նյութերի հարաբերությունը պահպանվում է այնպես, որ պատրաստի արտադրանքում մնացորդային ազատ խոնավությունը կազմի 8—12%:

Մշակված եղանակը հնարավորություն է տալիս շորացման պրոցեսը դարձնել ավելի ինտենսիվ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, А. Г. Базинова, Решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 1152862/29—14.
2. Руководящее указание—определение состава гипсовых вяжущих. Промстройиздат, Москва (1952).