

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8 + 66.047 + 66.0936

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ И ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 3 XI 1998

Исследованы сушка и дегидратация фосфогипса в сушильном барабане, снабженном продольными лопастями. Для интенсификации процесса по длине печи были установлены три поперечные перегородки. Установлено, что наличие перегородок способствует увеличению производительности печи в четыре раза. Предложены оптимальные технологические параметры и технологическая схема сушки и дегидратация фосфогипса.

Рис. 2, табл. 4, библиографических ссылок 13.

Вопрос утилизации фосфогипса — отхода производства экстракционной фосфорной кислоты — является актуальной задачей, т.к. на удаление фосфогипса в отвал и на его хранение затрачиваются значительные средства [1]. Кроме того, в ряде стран отсутствуют залежи природного гипса, что вынуждает использовать фосфогипс взамен природного гипса.

Одним из направлений утилизации фосфогипса является его сушка и грануляция. Полученные гранулы двуводрата сульфата кальция используются в цементной промышленности в качестве регулятора сроков схватывания цементного клинкера. Метод грануляции, предложенный ИОНХ НАН РА, предусматривает сушку и дегидратацию части (20-40%) фосфогипса, который в дальнейшем смешивается с влажным двуводратом. Этот метод внедрен на Гомельском химзаводе республики Белоруссия [2]. В работах [3,4] была предложена сушка и дегидратация в аппаратах кипящего слоя ("КС"), работающих в интенсивном режиме.

Однако при многотоннажном производстве на Гомельском химзаводе, составляющем 180-200 т/год полугидрата, применение "КС" оказалось нецелесообразным. Фирмой "Бабкок-БШХ" была предложена сушильно-обжиговая установка для получения растворимого ангидрита (ангидрит III), где сушка отфильтрованного фосфогипса происходит в трубе-сушилке, а обжиг и охлаждение материала — в специальном барабанном кальцинаторе [5], в котором необходимое количество тепла передается фосфогипсу через стенки аппарата, что позволяет проводить процесс дегидратации в атмосфере водяного пара. Это позволяет регулировать скорость дегидратации и получать растворимый ангидрит, удовлетворяющий требованиям строительного гипса. Однако для получения гранулированного двухводного гипса смешением  $\beta$ -гипса с влажным двухводным гипсом предложенную схему нельзя считать приемлемой из-за ее сложности.

В работах [6,7] во вращающейся печи без насадки с  $d_{\text{раб}} = 1,7$  м и  $l = 35$  м в противоточном режиме нами была изучена сушка и дегидратация фосфогипса с получением ангидрита. Цель работы — установить оптимальный режим печи и его производительность по нерастворимому ангидриту. Нерастворимый ангидрит было намечено использовать для получения цементного клинкера и  $\text{SO}_2$ -газа для производства серной кислоты. Согласно подтверждению НИУИФа, для этой цели необходимо иметь нерастворимый ангидрит с удельным весом, близким к природному ангидриту, равным 2,9-3,0 г/см<sup>3</sup> [8].

Фосфогипс в печь подавался в виде пульпы с содержанием общей влаги 48-50%. Были установлены технологические параметры, необходимые для получения ангидрита: температура материала на выходе из печи 500-600°, удельный вес — 2,9-3,0 г/см<sup>3</sup> и производительность по воде 30,6 кг H<sub>2</sub>O/м<sup>3</sup>. Результаты этих исследований переданы республике Польша и использованы при разработке технологии получения цемента и серной кислоты из фосфогипса.

В связи с организацией производства гранулированного фосфогипса на Гомельском химзаводе появилась необходимость изучить процессы сушки и дегидратации фосфогипса во вращающейся печи для получения растворимого ангидрита.

Для интенсификации процесса сушки и дегидратации предлагается [9,10] установить по длине печи поперечные перегородки с отверстиями. Перегородки замедляют движение материала, создают условия для равномерного распределения материала по длине печи, что приводит к увеличению степени заполнения барабана. Подача влажного материала на подсушенный слой гипса способствует резкому снижению влажности материала и исключению образования комков. Перегородки создают условия для перехода во взвешенный

слой обезвоженного подвижного фосфогипса, что приводит к ускорению сушки оставшегося влажного гипса. Предложенная насадка создает турбулентное движение в печи, поэтому циклонный продукт составляет до 60% от общего количества, т.е. режим сушки приближается к режиму работы сушилок во взвешенном слое.

В данной работе приведены результаты исследований по сушке фосфогипса в барабанной сушилке с указанной насадкой. Исследования проводились с апатитовым (Гомель) и фосфоритовым (Алмалык) фосфогипсами.

Таблица 1

Химический состав Алмалыкского и Воскресенского фосфогипса

CaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вр	нераст. осадок	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>кр</sub>	Fe
Алмалыкский фосфогипс							
29,90	41,20	1,53	0,91	7,65	0,41	17,8	0,195
30,02	41,40	1,52	0,92	7,80	0,50	17,9	0,186
30,10	41,65	1,54	0,91	7,75	0,51	17,9	0,190
Гомельский фосфогипс							
32,10	45,70	0,71	0,10	1,21	—	19,5	0,39
32,10	45,70	0,62	0,10	1,44	—	19,5	0,38
31,85	45,70	0,67	0,10	1,50	—	19,5	0,38

Результаты опытов и их обсуждение

Исследование сушки и дегидратации проводилось в сушильном барабане ( $l=14$  м,  $D=2,2$  м), объем барабана  $53$  м<sup>3</sup>, поверхность поперечного сечения  $3,8$  м<sup>2</sup> с продольными лопастями ( $l=300$  мм), поперечной диафрагмой с отверстиями, установленной по длине барабана. Согласно А.с. СССР 1035964 [11], сушилка смонтирована по прямоточному режиму с углом наклона  $3^\circ$ , скоростью вращения  $3$  об/мин. Сушка и дегидратация проводилась на установке, приведенной на рис.1.

Фосфогипс поступал в сушилку (3) по ленточному транспортеру-дозатору (2) из барабанного фильтра (1), который позволяет обеспечить постоянную влажность кека 40-42%. Дымовые газы поступали из топки (4) в смесительную камеру, где смешивались с воздухом. Из смесительной камеры газы, имеющие определенную температуру, поступали в сушильный барабан (3). Отработанные газы удалялись из разгрузочной камеры с помощью вентилятора, предварительно проходя циклон (5) и мокрый скруббер (6) для очистки от пыли. Готовый продукт из бункера (10) удалялся при помощи транспортера (8), а из циклона (5) — шнеком (9). Сушилка работала под небольшим разрежением. В процессе опыта измерялись коли-

чество, влажность и температура подаваемого в печь и выходящего из печи продукта. Проводились также контрольные измерения концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , входящих в печь топочных газов и температуры входящих в печь и выходящих из печи топочных газов. Технологические параметры после установления режима печи фиксировались через каждый час. Результаты экспериментов представлены в табл.2.

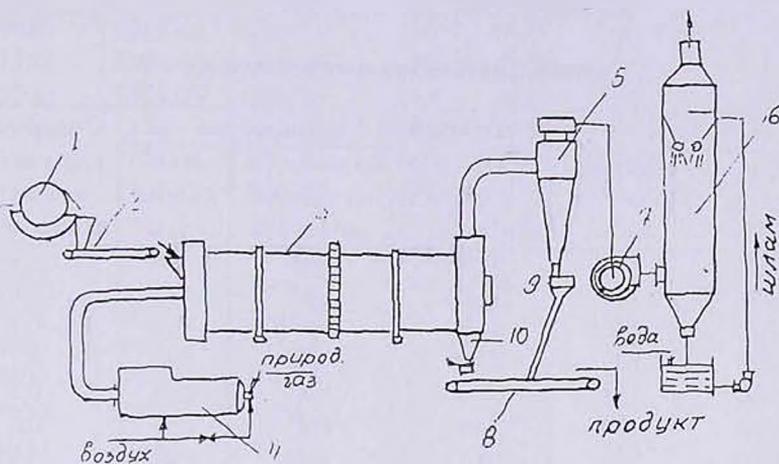


Рис. 1. Схема сушилки и дегидратации в барабанной установке.

Гидродинамика процесса, протекающего в сушилке, чрезвычайно сложна. Трудно определить время пребывания частиц в барабане, неравномерные по сечению барабана скоростные потоки газа. Поэтому при расчете барабанных сушилок рекомендуется использовать объемный коэффициент, удельную производительность и удельный расход тепла [9,10]. Для проверки надежности измерительных приборов при помощи газоанализатора ГХ-1 [12] определяется объемная концентрация  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в топочных газах для опытов 24-29. Содержание  $\text{CO}_2$  в газе составляло 4,0; 3,8; 3,4; 3,3; 4,0; 4,2 и 3,8 об.%. Среднее значение из семи измерений составляло 3,86, а кислорода — 13,5; 10,8; 11,2; 11,2; 11,2; 11,0; 11,2 об.%. Среднее значение  $\text{O}_2$  в газе — 11,5 об.%. Для этих опытов составлен материальный и тепловой балансы. Температура топочных газов с учетом потерь  $960^\circ\text{C}$ . Расчетная концентрация  $\text{CO}_2$  составляла 3,76, а  $\text{O}_2$  — 11,4 об.%. При этом не учтен объем водяных паров в топочных газах, т.к. при определении их концентраций газоанализатором перед аппаратом был установлен поглотитель с соевым раствором, для охлаждения газа и конденсации водяных паров. Используя параметры работы вращающейся печи (табл.2), рассчитана удельная

производительность печи по влаге, по печному продукту, а также удельный расход тепла для удаления влаги и получения печного продукта (табл.3). При работе печи без диафрагм (опыт 1-6) получена удельная производительность по влаге, составляющая 11,96-13,90 кгН<sub>2</sub>О/м<sup>3</sup>, а по печному продукту 23,59-22,39 кгСаSO<sub>4</sub>·0,5Н<sub>2</sub>О/м<sup>3</sup>, при удельном расходе тепла соответственно: 5304,4-4566,0 кгДж/кгН<sub>2</sub>О и 2690,6-2834,0 кгДж/кгСаSO<sub>4</sub>.

Таблица 2

Данные о работе вращающейся печи

№	Расход		Влажность исходного фосфогипса, масс.%	Температура, °С		Содержание воды в обезвоженном гипсе, масс.%
	плажного гипса, кг/ч	природного газа, м <sup>3</sup> /ч		топочн. газы на входе в печь	отходящие газы	
1	1920	100	33,75	650	210	0,1
2	1935	104	33,25	620	195	0,9
3	2000	110	34,00	650	200	0,7
4	2000	105	33,00	650	200	0,7
5	1980	112	33,50	650	205	0,7
6	1960	100	38,80	660	200	0,5
7	3000	140	40,5	790	135	4,65
8	3000	144	40,3	800	142	4,25
9	3000	144	38,9	800	148	3,425
10	3000	144	37,1	800	150	2,95
11	3000	144	38,0	800	148	2,85
12	3000	144	39,5	800	144	3,425
13	3900	130	42,5	750	150	10,90
14	3900	120	41,0	800	124	11,85
15	3900	136	43,1	820	110	10,56
16	3900	140	40,0	840	109	14,05
17	3900	146	41,0	840	104	13,85
18	3900	144	38,0	860	100	15,10
19	3900	144	39,0	870	100	14,45
20	3900	144	39,0	870	100	15,50
21	3900	144	43,5	880	180	3,87
22	3900	144	40,0	925	220	2,68
23	3900	144	42,8	920	190	3,55
24	4200	235	39,5	940	210	2,82
25	4430	235	37,4	920	175	3,23
26	4430	230	38,1	930	180	3,99
27	4430	250	40,0	950	190	3,73
28	4200	235	39,5	940	210	2,8
29	4430	230	38,2	930	180	4,0
30	5840	230	42,0	1020	130	2,5
31	8200	372	42,7	1200	140	2,0

Таблица 3

## Удельная производительность и удельный расход тепла

№	Количество, кг/ч			Удельная производит., кг/м <sup>3</sup> ·ч		Удельный расход тепла, кДж/кг	
	исходного влажного гипса	печного продукта	испаряемой влаги	по влаге	по твердому продукту	по воде	по печному продукту
1	1920	1273,92	646,08	11,96	23,59	5304,4	2690,6
2	1935	1309,02	625,98	11,59	24,24	5694,4	2723,3
3	2000	1334,00	666,00	12,23	24,70	5661,2	2826,5
4	2000	1354,00	646,00	11,96	25,00	5571,1	2658,0
5	1980	1298,88	681,12	12,61	24,05	5636,2	2955,3
6	1960	1209,32	750,68	13,90	22,39	4566,0	2834,0
7	3000	1924,5	1075,50	19,91	35,64	4461,8	2493,3
8	3000	1918,5	1081,5	20,02	35,53	4563,7	2572,8
9	3000	1935,9	1064,1	19,70	35,85	4638,4	2544,4
10	3000	1975,5	1024,5	18,97	36,58	4817,7	2499,2
11	3000	1945,5	1054,5	19,53	36,02	4680,6	2636,8
12	3000	1920,0	1080,0	20,00	35,55	4570,1	2570,2
13	3900	2680,3	1120,0	22,50	49,50	3819,0	1740,0
14	3900	2082,0	1818,0	33,66	38,55	4600,0	2620,2
15	3900	2679,3	1220,7	22,60	49,61	3818,7	1739,7
16	3900	2751,84	1148,16	21,26	50,96	4179,4	1745,8
17	3900	2848,95	1051,05	19,46	52,76	5250,6	1701,8
18	3900	2958,15	941,85	17,44	54,78	5240,5	1668,6
19	3900	2967,9	932,1	17,26	54,96	5295,3	1663,2
20	3900	2942,55	957,45	17,73	54,96	5155,1	1677,0
21	3900	2354,62	1545,37	28,61	43,60	3193,5	2096,3
22	3900	2451,15	1448,85	26,83	45,39	3406,7	2013,5
23	3900	2369,25	1530,75	28,34	43,87	3222,8	2083,3
24	4200	2659,44	1540,56	28,53	49,25	5229,2	3028,8
25	4430	2916,65	1513,35	28,02	54,01	5308,6	2761,3
26	4430	2914,49	1515,5	28,065	53,97	5852,0	2704,8
27	4430	2823,68	1606,32	20,74	52,29	5379,7	3034,7
28	4200	2659,44	1540,56	28,53	49,25	5229,2	3028,8
29	4430	2915,0	1514,0	28,1	54,0	5860,0	2705,0
30	5840	3533,2	2306,8	42,70	69,10	3469,6	2213,3
31	8200	4920,0	3280,0	60,70	91,10	3703,5	2673,1

Установление трех поперечных диафрагм высотой 30 мм (опыт 7-20) и увеличение расхода газа до 144 нм<sup>3</sup>/ч позволило увеличить подачу влажного гипса до 3000 кг/ч и получить удельную производительность по влаге 20 кг H<sub>2</sub>O/м<sup>3</sup>, по гипсу — 35,55 кг CaSO<sub>4</sub>/м<sup>3</sup>·ч. Дальнейшее увеличение количества подаваемого влажного гипса в печь до 3900 кг/ч (опыт 13-20) привело к увеличению количества влаги в подсушенном материале до 14,45% (при расходе 144 нм<sup>3</sup>/ч

газа), т.е. был получен некондиционный продукт. С целью дальнейшего увеличения производительности печи в опытах 21-30 высота диафрагм в сушилке была увеличена до 63 см, сушильный объем разделен на три зоны. Первая зона имеет длину 2, вторая — 8 и третья — 4 м. Проходное отверстие диафрагмы равно 0,686, для второй и третьей зон — 0,636 м<sup>2</sup>. Вышеуказанные насадки (опыт 21-30) позволили увеличить подачу влажного гипса до 8200 кг/ч при расходе газа 372 нм<sup>3</sup>/ч. При этом удельная производительность печи по влаге возросла до 60,7 кгН<sub>2</sub>О/м<sup>3</sup>, по печному продукту — до 91,0 кгСаСО<sub>4</sub>/м<sup>3</sup>. Удельный расход тепла составлял 3703,5 кДж/кгН<sub>2</sub>О (886 ккал/кгН<sub>2</sub>О) и 2673,1 кДж/кгСаСО<sub>4</sub> (639,5 ккал/кгСаСО<sub>4</sub>).

### Определение скорости газа в барабане

Для определения скорости газа в барабане рассчитана температура горения метана при избытке воздуха ( $\alpha$ ) 200, 300 и 400%. Получена расчетная температура топочных газов: 1323, 958 и 757,6°C. Если учесть, что потери в окружающую среду составляли 5-10%, то эти данные будут соответствовать температурам топочных газов на входе в барабан для опытов 31,30 и 22 (табл.2). Используя данные материального баланса горения метана, а также количества влаги, переходящей в газовую фазу (табл.3), рассчитана скорость газа при нормальных условиях (указана в скобках) и действительная скорость для средних температур на входе и выходе газовой смеси из барабана — 607, 575 и 570°C (табл.2). Скорость соответственно составляла 3,03 (0,843); 2,0 (0,0618) и 1,41 (0,44) м/с. Полученные оптимальные параметры были рекомендованы для проектирования цеха сушки и грануляции Гомельского химкомбината, а также для обжига гипса.

На основании результатов этих исследований была проведена реконструкция печи сушки и обжига диатомита на опытном заводе "Диатомит". Исследования в печи с  $l=36$  м и  $d=2$  м показали, что кондиционный продукт — активированный диатомит, с обеспечением высокой производительности печи удалось получить только после установки в печи трех перегородок высотой 45 см. На ОЗ ИОНХ проводились опыты по сушке гипса  $\alpha$ -модификации [13], а также был получен  $\beta$ -гипс из природного гипса Архангельского месторождения.

В печь гипс подавался с размером частиц 0-35 мм. Полученный полугидрат удовлетворял требованиям ГОСТ-а 125-70 и соответствовал по прочностным показателям гипсовому вяжущему марки Г-4 и Г-5.

Партия полученного вяжущего была отправлена в Москву (Постпредство Армении) и использована для облицовки колонн и стен под мрамор.

## Вяжущие средства продуктов сушки и дегидратации фосфогипсов

Физико-химические свойства полученного вяжущего определялись по методике ГОСТ 125-70. Полученные результаты (табл.4) показывают, что при уменьшении нормальной густоты затворенного водой теста со 100 до 60% предел прочности при сжатии возрастает с 50 до 133-150 кг/см<sup>2</sup>.

Таблица 4

Физико-механические свойства продукта обжига

Нормальная густота, масс.%	Сроки схватывания, мин, с		Содержание кристаллиз. воды, масс.%	Предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>		Содержание воды в гидратированном образце, масс.%
	начало	конец		бункер	циклон	
Вяжущее из фосфоритового фосфогипса						
100	2-25	5-55	2,07	45	54	17,60
80	2-00	4-00		85	78	17,41
60	1-50	3-50		150	134	17,30
Вяжущее из апатитового фосфогипса						
100	2-40	8-00	0,95	54	49	19,40
80	2-30	7-00		67	62	19,20
60	2-00	5-00		115	105	19,10

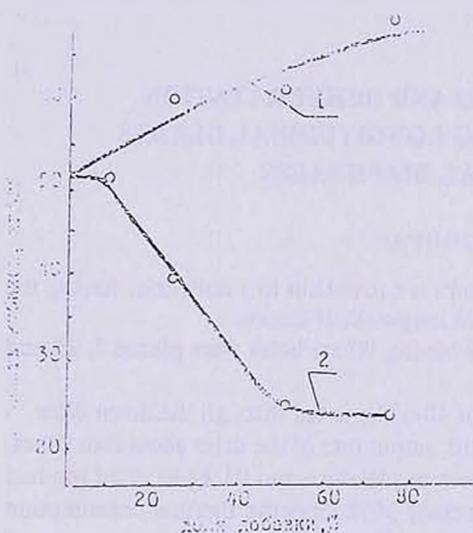


Рис.2. Изменение прочности вяжущего в зависимости от количества добавки песка (1) и двугидрата (2).

Из приведенных данных видно, что механическая прочность вяжущего, полученного из фосфоритового фосфогипса, больше на 30,5% (при нормальной густоте 60%) по сравнению с прочностью образцов из апатитового вяжущего. Можно предположить, что на вяжущие свойства оказывает положительное влияние кремнезем, присутствующий в гипсе. Для подтверждения этого в апатитовый полугидрат вводится промытый кварцевый песок от 10 до 75%

от веса вяжущего, а также двугидрат гипса. Прочность образцов, полученных с добавкой песка (рис.2), увеличивается (при в/г 100%) по сравнению с добавкой двугидрата.

Физико-механические свойства полученных из фосфогипса продуктов показывают, что они пригодны для грануляции и нужд строительства.

## ՖՈՍՖՈՂԻՊՍԻ ՉՈՐԱՅՍԱՆ ԵՎ ԶՐԱԶՐԿՍԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

### Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆոսֆոգիպսի չորացումը և ջրազրկումը 14 մ երկարություներ և 2,2 մ տրամագիծ ունեցող պտտվող վառարանում: Պրոցեսի ինտենսիֆիկացիայի նպատակով վառարանի երկայնքով 2, 10 և 14 մ վրա տեղադրվել են երեք միջնապատեր 90 սմ տրամագիծ ունեցող անցքով: Ֆոսֆոգիպսը վառարան է տրվել 39-42% խոնավությամբ: Ապացուցված է, որ միջնապատերի առկայությունը բերում է վառարանի տեսակարար արտադրողականության բարձրացմանը չորս անգամ, իսկ ջերմային ծախսերի իջեցմանը՝ 30%-ով:

Ստացված է վառարանի մեկ խորանարդ մետրից՝ ջրի հեռացման համար 60 կգ, իսկ ստացվող վերջնայուղի համար՝ 91 կգ արտադրողականության: Տեսակարար ջերմային ծախսը համապատասխանորեն կազմել է 3700 և 2670 կՋ/կգ/կգ:

Առաջարկված են պրոցեսի տեխնոլոգիական սխեման և օպտիմալ պայմանները: Ստացված տվյալները հիմք են հանդիսացել Գոմելի քիմիական գործարանի (Բելուռախա) ֆոսֆոգիպսի չորացման և ջրազրկման ցեխի նախագծման և կառուցման համար, ինչպես նաև դիատոմիտի փորձնական դործարանում (Հայաստան), դիատոմիտի չորացման և կիզման վառարանի վերակառուցման համար:

## PHOSPHOGYPSUM DRYING AND DEHYDRATATION IN ROTATION DRIER HAVING LONGITUDINAL BLADES AND TRANSVERSAL DIAPHRAGM

G. H. GRIGORYAN

Drying and dehydration of phosphogypsum is carried out in a bulk drier having the following dimensions:  $l = 14 \text{ m}$ ,  $d = 2,2 \text{ m}$  and longitudinal blades.

To intensify the process, three partitions having 90 cm holes were placed 2; 10 and 10 m along the drier.

Phosphogypsum with moisture content of 40-42%, is fed through the drum filter.

The presence of the partition increases the output rate of the drier about four times. Specific output rate reached 60 kg with respect to moisture and 91 kg to dried product per  $\text{m}^3$  of drier volume. Thermal losses decreased 30%. Specific thermal consumption was 3700 kJ/kg with respect to moisture and 2670 kJ/kg – to product.

Optimization the technological parameters was done as well as the technological scheme of drying and dehydration processes was put forward.

The results obtained are the background data to conduct the feasibility study for the Gomel chemical Plant (Republic of Belarus), as well as for the reconstruction of the drier in the "Diatomite" pilot plant (Armenia).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ласкарян Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. М., Стройиздат, 1982, с.150.
- [2] Григорян Г.О., Караханян С.С., Багинова Л.Г., Захарова А.П. А.с. 588686 (1977) // Б.И. 1997, №10.
- [3] Григорян Г.О., Караханян С.С., Багинова Л.Г. А.с. 245630 (1969) // Б.И. 1969, №19.
- [4] Григорян Г.О., Караханян С.С., Багинова Л.Г. // Арм. хим. ж., 1969, т.22, №10, с.950.
- [5] Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия. М., Стройиздат, 1983, с.55.
- [6] Григорян Г.О., Сафарян М.А. // Арм. хим. ж., 1969, т.21, №6, с.521.
- [7] Григорян Г.О., Сафарян М.А. // Арм. хим. ж., 1968, т.21, №12, с.1034.
- [8] Труды НИУИФа, вып.160. Гипс и фосфогипс. М., 1958.
- [9] Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. М., Химия, 1970, 428 с.
- [10] Гинзбург Д.Б. Сушка в химической промышленности. М., Химия, 1970, 429 с.
- [11] Григорян Г.О., Багинова Л.Г., Захарова А.П. А.с. 1035364 (1983) // Б.И. 1983, №30.
- [12] Грошев А.П. Технический анализ. М.-Л., ГНТИ, Хим. литература, 1953, с.207.
- [13] Григорян Г.О., Багинова Л.Г., Захарова А.П., Арзуманян А.И. // Труды НИУИФа, 1983, вып.256, с.109.