

Б  
А-64

Министерство высшего и среднего специального образования СССР  
Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени  
химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева

---

На правах рукописи

Е. И. ЗОЛОТАРСКАЯ

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА  
 $\alpha$ -ПОЛУВОДНОГО ГИПСА МЕТОДОМ  
НЕПРЕРЫВНОЙ АВТОКЛАВНОЙ  
ОБРАБОТКИ ФОСФОГИПСА В ЖИДКОЙ  
СРЕДЕ**

(05.350 — технология силикатов)

Диссертация написана на русском языке

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 1972 г.

Работа выполнена в Государственном Всесоюзном научно-исследовательском институте строительных материалов и конструкций (ВНИИСТРОМ) Министерства промышленности строительных материалов СССР.

Научные руководители — доктор химических наук, профессор В. Б. Ратинов, кандидат технических наук П. Ф. Гордашевский.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор Ю. М. Бутт, кандидат технических наук П. В. Лапшин.

Ведущее предприятие — Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова (НИУИФ).

Автореферат разослан 31 января 1972 года.

Защита диссертации ориентировочно состоится

6 апреля 1972 г. на заседании Ученого совета №2 МХТИ им. Д. И. Менделеева (Москва, А-47, Миусская пл., д. 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь МХТИ им. Д. И. Менделеева

Г. С. ЗАХАРОВА

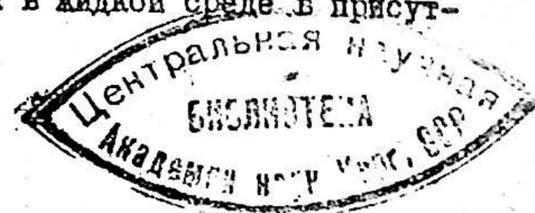
Задача диссертационной работы состояла в разработке рациональной и экономически эффективной технологии получения гипсового вяжущего повышенной прочности для строительных целей с использованием фосфогипса — отхода производства экстракционной фосфорной кислоты, содержащего до 96% двуводного сульфата кальция.

В настоящее время фосфогипс в нашей стране практически не используется и направляется для хранения в отвалы. Хранение фосфогипса в отвалах с учетом необходимости защиты грунтовых вод не только связано со значительными затратами (до 10 руб. на тонну), но часто и неосуществимо технически, что является препятствием к осуществлению строительства предприятий фосфорных удобрений.

Проблема утилизации фосфогипса существует давно, но необходимость ее срочного решения возникла в нашей стране в последние годы в связи с организацией производства экстракционной фосфорной кислоты в крупном масштабе: если в 1970 г. выход фосфогипса составил 4 млн тонн, то в 1975 г. он превысит 13 млн тонн.

Вместе с тем, для восполнения дефицита в гипсовом сырье в текущем пятилетии предусмотрено резкое увеличение добычи гипсового камня, что потребует значительных капиталовложений. К тому же высокая стоимость выпускаемого в настоящее время высокопрочного гипса тормозит более широкое внедрение в строительство гипсовых изделий.

Анализ существующих и разрабатываемых способов переработки фосфогипса на гипсовые вяжущие с учетом природы и свойств различных форм гипса и специфических особенностей фосфогипса показал, что наиболее перспективным является гидротермальная обработка фосфогипса в жидкой среде в присут-



661.68  
Абч.

ствии поверхностно-активных добавок с получением крупных, компактных и плотных кристаллов  $\alpha$ -полугидрата с низкой водопотребностью и высокой фильтрующей способностью. При этом достигается эффективное отделение примесей, снижающих качество вяжущего, и не требуется предварительная подсушка фосфогипса.

В нашей стране такой способ переработки фосфогипса с использованием эффективных и недорогих поверхностно-активных веществ был предложен во ВНИИСТРОМЕ П.Ф.Гордашевским.

Однако за исключением фирмы Гулини, ФРГ, освоившей опытное производство  $\alpha$ -полугидрата из фосфогипса и патентующей свою технологию, остальные работы в этой области были выполнены на уровне лабораторных экспериментов и не решали всех вопросов, связанных с технологическим оформлением процесса и оптимальным способом производства  $\alpha$ -полугидрата в заводских условиях. К началу постановки работ были также недостаточно изучены теоретические основы процесса, в частности кинетика и механизм кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата.

Решение этих вопросов и явилось целью настоящих исследований. Работа выполнялась в следующих направлениях:

- совершенствование и разработка методики экспериментов;
- изучение кинетики и механизма кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата;
- установление оптимальных параметров кристаллизации, сушки и помола  $\alpha$ -полугидрата, обеспечивающих возможность промышленного осуществления технологического процесса и разработка исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки непрерывного действия;

- исследование и отработка технологии в непрерывном цикле на опытно-промышленной установке, получение опытной партии вяжущего и основных технико-экономических данных, необходимых для проектирования промышленного объекта.

В работе использовался апатитовый фосфогипс Воскресенского химического комбината, содержащий 96% двуводного гипса в виде хорошо оформленных таблитчатых кристаллов; основная масса кристаллов имела длину 100-150 мк.

Химический состав фосфогипса, %:

CaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Гидратная вода	Сумма
		Общ.	Водораств.								
31,4	47,26	0,96	0,29	0,31	0,5	сл.	0,16	0,06	0,08	20,0	100,94

Влажность фосфогипса - 20%.

В качестве поверхностно-активных добавок при кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата использовались сульфаноли, выбранные на основе анализа литературных данных по переработке фосфогипса в жидкой среде как наиболее эффективные и недорогие вещества, выпускаемые отечественной промышленностью в больших количествах.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Учитывая опыт технологического оформления новых процессов в химической промышленности, исследование разрабатываемой технологии проводилось в аппаратах периодического действия, где основные параметры процесса изменяются во вре-

мени, с переносом результатов опыта на непрерывнодействующую установку.

В лабораторных исследованиях для гидротермальной обработки фосфогипса применялся 30-ти литровый герметичный реактор периодического действия, оборудованный пробоотборником и системой подачи сжатого газа (азота). В отдельных случаях использовался 4-х литровый реактор аналогичной конструкции. Соотношение Ж:Т загружаемой в реакторы пульпы - 1:1. Нагрев пульпы до температуры кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата осуществлялся непрерывно или по двухступенчатому режиму.

Кинетика кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата изучалась посредством исследования физико-химических свойств проб, отобранных из реактора на различных стадиях процесса. Для всех исследованных режимов производили по 2 серии параллельных опытов, результаты которых показали хорошую воспроизводимость.

Для отобранных проб определялись содержание гидратной воды, плотность, термографические, рентгенографические и петрографические характеристики. В отдельных сериях опытов посредством интерферометра ИТР-1 определялись показатели преломления вытяжки жидкой фазы проб.

В исследованиях использовался также микроавтоклав, позволяющий производить кондуктометрические исследования, а также вести непрерывные оптические наблюдения за кристаллами в процессе их перекристаллизации при различных режимах гидротермальной обработки, pH среды и количествах поверхностно-активной добавки.

Фильтрация выгруженной из лабораторных реакторов пульпы производилась в лабораторном нутч-филт্রে, сушка влажного  $\alpha$ -полугидрата - в механизированном сушильном шкафу с

непрерывным перемешиванием массы и контролем температуры высушиваемого материала и среды в сушильном шкафу.

Для изучения эффективности помола готового продукта использовались лабораторные мельницы вибрационного и дезинтеграторного типов.

Физико-механические испытания продукта производились в соответствии с требованиями ТУ ЗИ-57 на гипс технический (высокопрочный).

Использование кинетического подхода позволило изучить механизм кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата по отдельным стадиям процесса.

1. Индукционный (латентный) период, в течение которого концентрация вещества практически не меняется, а происходит зарождение и рост кристаллов до размеров, при которых рост новообразований начинает идти с ощутимой скоростью.

2. Период спонтанной кристаллизации, в течение которого происходит основной рост кристаллов.

3. Период рекристаллизации, в течение которого происходит рост крупных кристаллов за счет растворения мелких.

Использованный метод позволил установить механизм влияния на эти процессы и свойства готового продукта ряда технологических факторов, представляющих интерес в свете современных представлений о массовой кристаллизации из растворов, что позволяет сознательно управлять кристаллизацией  $\alpha$ -полугидрата на различных стадиях процесса.

Изучение механизма действия поверхностно-активной добавки (сульфонола) показало, что направленная кристаллизация  $\alpha$ -полугидрата в ее присутствии связана с избирательной адсорбцией сульфонола на гранях  $\alpha$ -полугидрата, что обуслов-

лено различной активностью этих граней. При идентичных режимах гидротермальной обработки степень анизодиметрии кристаллов  $\alpha$ -полугидрата в процессе их роста без поверхностно-активной добавки возросла в 2,5 раза, в присутствии 0,3% сульфанола (к весу жидкой фазы), наоборот, уменьшилась в 3,5 раза.

Идентичность путей реакции сравниваемых процессов, выраженных изменением содержания гидратной воды в материале и его плотности, а также установленное по результатам измерения коэффициентов преломления жидкой фазы уменьшение адсорбции сульфанола с повышением температуры позволяют предположить, что сульфанол не входит в кристаллическую решетку полуводного сульфата кальция.

Адсорбционно-модифицирующее действие сульфанола при кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата практически ощутимо лишь при значениях pH среды в пределах 2+5,5. Оптимальное значение pH - 3+4 (при Ж:Т=1:1 пульпа фосфогипса характеризовалась pH=2,3).

Оптимальная добавка сульфанола при получении  $\alpha$ -полугидрата в лабораторных условиях - 0,3% к весу одной из фаз пульпы.

Кристаллическая структура продукта, полученного в присутствии поверхностно-активной добавки, а также совершенная упаковка ионов в кристаллах в условиях кристаллизации из растворов обуславливают пониженную водопотребность продукта при затворении и, соответственно, высокие прочностные показатели отливок, а также несколько удлиненные сроки его схватывания, что усугубляется присутствием в вяжущем остатков сульфанола и фосфатов, которые при затворении водой образуют на кристаллах экранирующие пленки. Особенности кристаллизации в жидкой среде обуславливают также высокую степень однородности гранулометрического состава продукта.

Изучением кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата при различных режимах гидротермальной обработки фосфогипса установлено, что предварительная выдержка материала при 115° при двухстадийной гидротермальной обработке фосфогипса создает условия для зарождения новой фазы при минимально допустимых пересыщениях в системе.

Зарождение и кристаллизация  $\alpha$ -полуводного гипса происходит у граней ОЮ исходных кристаллов двуводного гипса параллельно их оси "с"; агрегаты новообразований имеют форму "материнского" кристалла. Можно предположить, что отмеченная закономерность объясняется преимущественным образованием центров кристаллизации в пограничном слое раствора у выхода дислокаций в кристаллах двуводного гипса, где растворение исходной фазы энергетически наиболее выгодно. Не исключено, что частично рост новообразований может происходить также и на труднорастворимых примесях фосфогипса.

Образование и рост зародышей кристаллизации в условиях минимальных пересыщений обуславливает их относительно небольшое количество, крупные размеры и компактную форму.

Спонтанная кристаллизация  $\alpha$ -полугидрата начинается при температуре выше 128° и протекает на готовых центрах кристаллизации, что создает благоприятные условия для формирования крупных кристаллов с высокой степенью изодиметрии.

Помимо получения крупных кристаллов, кристаллизация  $\alpha$ -полугидрата на готовых центрах кристаллизации обуславливает практически одинаковую скорость спонтанной кристаллизации в интервале температур 132-140°. Отмеченное явление обеспечивает возможность получения стабильного продукта при неизбежных в производственных условиях колебаниях режима гидротермальной обработки и может быть объяснено одинаковыми для

рассмотренных режимов условиями на стадии зарождения новой фазы (II<sup>5</sup>), которая в большей степени зависит от пересыщения в системе, чем процесс роста кристаллов на готовых центрах кристаллизации.

Выполненные исследования позволили также получить математическое описание процесса массовой кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата и определить его скорость в выбранных условиях. Линейный характер участков кинетических кривых, соответствующих периоду спонтанной кристаллизации, свидетельствует о постоянстве скорости процесса во времени, что позволяет формально отнести изучаемый процесс к простым химическим реакциям нулевого порядка, описываемым уравнением:

$$\frac{dC}{d\tau} = KC^0 = K = const,$$

где  $C$  - концентрация расходуемого компонента;

$\tau$  - время;

$K$  - константа скорости реакции, которая для реакций нулевого порядка численно равна скорости реакции.

Скорость кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата в выбранных условиях составит  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ кгм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ .

Установлено, что постоянное давление в реакторе, равное 3 атм, практически не влияет на кинетику кристаллизации и свойства готового продукта. Это позволило рекомендовать при технологическом оформлении процесса непрерывную транспортировку пульпы под давлением через систему реакторов с индивидуальным режимом их обогрева.

В работе показано, что в исследованном диапазоне значений критерия  $Re_M$  (числа Рейнольдса при перемешивании) от 17800 до 80500 изменение гидродинамических условий в реакто-

рах практически не влияет на качество продукта.

Лабораторные исследования проводились при  $Re_M = 55000$ .

Результаты исследований опосредованного подвода тепла к зоне реакции позволили рекомендовать при технологическом оформлении процесса использовать в качестве теплоносителя глухой пар. Более благоприятные условия для кристаллизации продукта достигаются и при увеличении размеров реактора - при этом зарождение новой фазы в массе материала протекает при более низких пересыщениях.

Установлено, что, изменяя продолжительность пребывания  $\alpha$ -полугидрата в зоне реакции, можно регулировать сроки схватывания готового продукта. Протекающие при этом процессы рекристаллизации  $\alpha$ -полугидрата приводят к возрастанию сроков его схватывания.

Степень гидратации влажного  $\alpha$ -полугидрата в процессе фильтрации и сушки главным образом зависит от продолжительности этих операций, в связи с чем рекомендуется фильтрацию и сушку  $\alpha$ -полугидрата вести в форсированном режиме. Интенсивность указанных превращений зависит также от остаточной влажности отфильтрованного материала и его температуры.

Процесс сушки целесообразно вести до перехода вторичного дугидрата, который с остатками сульфанола и фосфатов экранирует кристаллы вяжущего, в  $\beta$ -полугидрат. При оптимальном содержании  $\beta$ -полугидрата в продукте (не сопровождающемся увеличением его нормальной водопотребности) физико-механические свойства вяжущего улучшаются: резко сокращаются сроки его схватывания, возрастает прочность отливок.

Сокращение сроков схватывания вяжущего обусловлено как повышенной скоростью растворения образовавшегося при сушке

$\beta$  -полугидрата, так, очевидно, и созданием дефектов в экранирующей кристаллы  $\alpha$  -полугидрата пленке. Возрастание прочности отливок можно объяснить повышенной полидисперсностью продукта, увеличивающей их плотность.

Дальнейшая дегидратация продукта снижает его качество.

Эффективное регулирование степени неоднородности гранулометрического состава продукта достигается путем кратковременного помола  $\alpha$  -полугидрата. При этом повышаются физико-механические свойства вяжущего и полностью устраняется водоотделение на поверхности отливок.

Оптимальный режим помола вяжущего независимо от его начальной удельной поверхности устанавливается по степени изменения гранулометрического состава, обеспечивающей устранение водоотделения гипсового теста при минимальной водопотребности молотого продукта.

Истирание поверхности частиц  $\alpha$  -полугидрата при измельчении улучшает его физико-механические свойства.

Оптимальный продукт, полученный из фосфогипса в лабораторных условиях, характеризовался следующими показателями:

Нормальная водопотребность 35-37%.

Сроки схватывания:

начало 7-10 мин

конец 20-25 мин

Марка вяжущего 400-450.

## ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты лабораторных исследований, достоверность которых была проверена в опытно-промышленных условиях с применением 100-литрового реактора периодического действия, позволили разработать основные технические данные для проектирования опытно-промышленной установки непрерывного действия. Такая установка мощностью до 10 тыс тонн вяжущего в год была смонтирована на Опытном заводе Института общей и неорганической химии АН Армянской ССР, в содружестве с которым выполнялись опытно-промышленные исследования.

На приведенном ниже рисунке представлена технологическая схема установки. При аппаратурном оформлении процесса было использовано стандартное и типовое отечественное оборудование.

После стужения первоначально приготовленной пульпы с  $Ж:Т=4:1$  до соотношения  $Ж:Т=1:1$ , что обеспечивало постоянное значение рН пульпы при возможных колебаниях содержания водорастворимых примесей в фосфогипсе, рабочая пульпа под постоянным давлением 3 ати непрерывно подавалась в реакторы (II). Одновременно в дозируемых количествах в первый реактор подавался раствор сульфанола из расчета 0,15-0,3% сухого вещества к весу одной из фаз пульпы. Оптимальное значение добавки 0,2%.

Реакторы - аппараты идеального смешения с трубой перекачивания и индивидуальной системой подачи глухого пара. Температура в первом реакторе составляла 95-100° (подогрев пульпы), во втором - 115° (образование зародышей новой фазы), в третьем и четвертом - 132-134° (кристаллизация  $\alpha$ -полугидрата). В дальнейшем четвертый реактор был исключен из схемы, так как кристаллизация  $\alpha$ -полугидрата завершалась в третьем

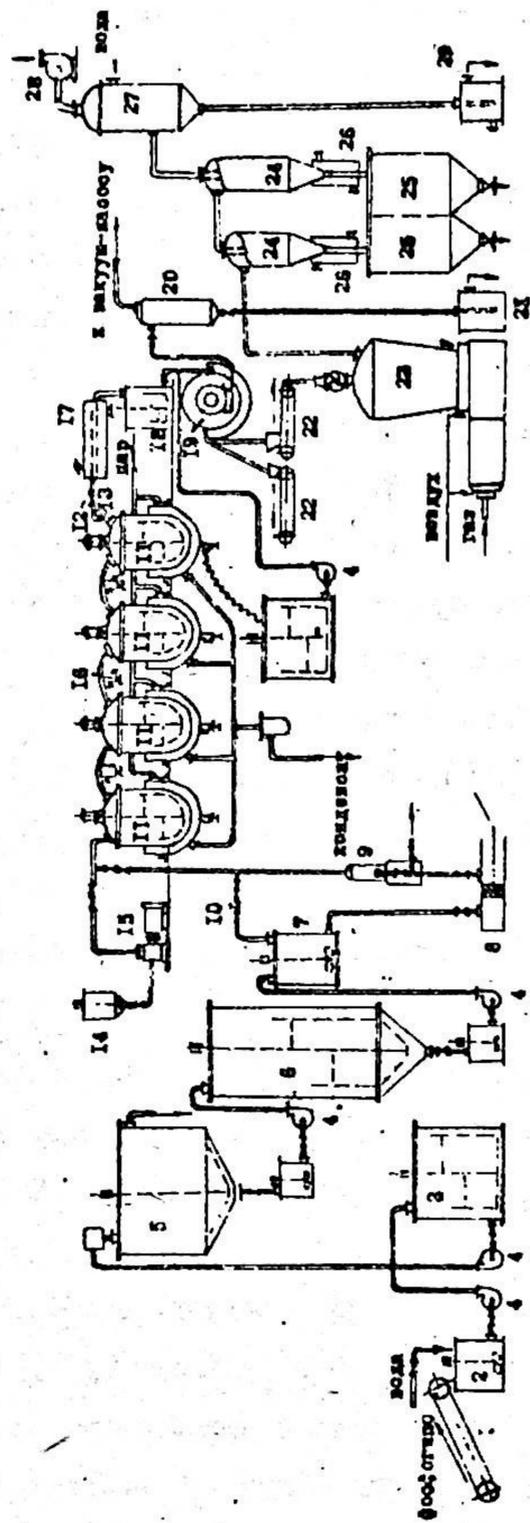


Схема опытно-промышленной установки.

- 1 — ленточный транспортер
- 2 — смеситель
- 3 — сборник пульпы
- 4 — насос центробежный
- 5 — отстойник
- 6 — сборник стуженной пульпы
- 7 — напорный бак
- 8 — насос поршневой
- 9 — воздушный компенсатор
- 10 — иглычатый регулятор

- 11 — реактор
- 12 — дросселирующий вентиль
- 13 — проходной вентиль
- 14 — бак для ЦАВ
- 15 — насос шестеренчатый
- 16 — пробоотборник
- 17 — теплообменник
- 18 — приемник
- 19 — барабанный вакуум-фильтр
- 20 — ресивер

- 21 — бак
- 22 — ленточный транспортер
- 23 — сушилка "КС"
- 24 — циклон
- 25 — бункер
- 26 — теплообменник
- 27 — скруббер
- 28 — вентиль
- 29 — гидрозатвор

реакторе.

Выход пульпы из последнего реактора регулировался дросселирующим вентилем (12). Пульпа проходила через теплообменник (17) для снижения давления до атмосферного и поступала в барабанный вакуум-фильтр (19) для отделения жидкой фазы. Температура фильтрации  $95^{\circ}$ ; влажность отфильтрованного продукта 6-9%, температура  $70^{\circ}$ .

Сушка продукта производилась в аэродинамическом потоке с использованием сушилки для кипящего слоя (23). Оптимальная температура в сушильной камере  $110-120^{\circ}$ . Продукт осаждался в циклонах типа НИИОГАЗ, преимущественно в циклоне первой ступени.

Общая продолжительность технологического цикла 2,5-3 часа. Регулирование основных технологических параметров установки осуществлялось вручную; их контроль — при помощи показывающих и самопишущих измерительных приборов.

С целью изучения процесса гидротермальной обработки фосфогипса и превращений  $\alpha$ -полугидрата в последующих стадиях технологического цикла через каждые 2 часа отбирались пробы после каждого реактора, с ленты фильтра, после сушки материала в сушилке КС и выборочно — в лабораторном сушильном шкафу. Для отобранных проб определяли содержание гидратной воды, плотность, удельную поверхность, объемную массу, гранулометрический состав, термографические, рентгенографические и петрографические характеристики.

Для проведения стандартных физико-механических испытаний готового продукта через каждые 2 часа отбирались партии вяжущего после сушки в сушилке КС, выборочно после сушки в лабораторном сушильном шкафу и после ленты фильтра.

Как показали результаты выполненных исследований, при непрерывной технологии обеспечиваются более благоприятные условия для кристаллизации, фильтрации и сушки  $\alpha$ -полугидрата.

Помимо масштабного фактора, на кристаллизацию  $\alpha$ -полугидрата положительно влияет явление самозатравливания раствора, характерное для непрерывной кристаллизации.

Осуществление процессов фильтрации и сушки  $\alpha$ -полугидрата в непрерывном цикле обеспечило форсированный режим и высокую эффективность этих операций, тем самым практически полностью исключив вторичные фазовые превращения во влажном продукте.

Проведенная серия опытов по получению  $\alpha$ -полугидрата при непрерывной трехсуточной эксплуатации установки позволила отработать основные параметры непрерывной технологии, статистически оценить стабильность заданных режимов и физико-химических превращений материала в процессе его обработки, исследовать физико-механические свойства готового продукта, проверить работоспособность и надежность в эксплуатации отдельных узлов технологической линии и определить необходимые расходные коэффициенты.

Получена опытная партия вяжущего, которое, как видно из приведенной ниже таблицы, может быть классифицировано как гипс технический (высокопрочный), но отличается от последнего несколько удлиненными сроками схватывания.

Физико-механические свойства  $\alpha$ -полугидрата, полученного на опытно-промышленной установке непрерывного действия

Наименование показателей	Нормативные требования ТУ 31-57 на гипс технический (высокопрочный)	Характеристики полученного $\alpha$ -полугидрата
Остаток на сите 918 отв/см <sup>2</sup> , %	не более 2	2,1
Сроки схватывания, мин:		
начало м	не ранее 4	8-15
конец	не ранее 8	20-40
Предел прочности при растяжении образцов, кгс/см <sup>2</sup> :		
через сутки	20-43	при изгибе 40
высушенных до постоянного веса	-	при изгибе 90
Предел прочности при сжатии высушенных образцов, кгс/см <sup>2</sup>	200-400	350
Объемное расширение, %	не более 0,2	0,2
Нерастворимые примеси, %	не более 2,5	2,4
Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	-	
насыпная	-	1300
уплотненная	-	1650
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	2750
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	-	0,1-0,12
Нормальная водопотребность, %	-	32-35

В настоящее время сектором гипсовых изделий ВНИИСТРОМ в полужаводских и промышленных условиях установлена возможность получения из нового вяжущего, перегородочных и стеновых блоков и панелей с применением вибропрессовальной технологии, при которой удлиненные сроки схватывания вяжущего являются положительным фактором, а также разрабатываются мероприятия по снижению сроков схватывания материала для использования его по литевой технологии.

Институтом гигиены им. Эрисмана установлена пригодность вяжущего для жилищного и промышленного строительства в соответствии с требованиями действующих норм санитарии и гигиены.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩЕГО И СТРОИТЕЛЬНЫХ  
ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ.

При переработке фосфогипса, получаемого с одной типовой нитки производства фосфорной кислоты, производительность по вяжущему составит 360 тыс тонн в год. При этом себестоимость 1 тонны  $\alpha$ -полугидрата составит 7 р.60 к; удельные капиталовложения на организацию нового производства - 15 руб/тонну, выработка продукции на одного работающего в 2,5-3 раза выше, чем на передовых гипсовых заводах.

Годовой экономический эффект при производстве вяжущего для условий Тамбовской области, где намечено внедрение разрабатываемой технологии, по сравнению с производством рядового строительного гипса, составит 300 тыс руб. Одновременно значительно улучшаются технико-экономические показатели производства фосфорной кислоты.

Восполнение дефицита в строительных изделиях для мало-

этажного и сельского строительства при переработке вяжущего на эффективные стеновые блоки обеспечит по сравнению с производством силикатного кирпича условно-годовую экономию при производстве изделий в размере 600 тыс.руб., при применении их в строительстве - 850 тыс.руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований позволили рекомендовать разработанную технологию к промышленному внедрению и были использованы при разработке технического задания на проектирование промышленного объекта.

Приказом Министерства промышленности строительных материалов СССР № II от 24 сентября 1970 г. "О мерах по развитию промышленности минеральных удобрений и химических средств защиты растений в 1971-1975 годах" предусмотрено строительство на одном из заводов фосфорных удобрений опытно-промышленного цеха по производству из фосфогипса высокопрочного гипсового вяжущего и изделий на его основе.

В настоящее время ведутся проектные работы.

ВЫВОДЫ

На основании лабораторных и опытно-промышленных исследований разработана и научно обоснована технология производства  $\alpha$ -полуводного гипса повышенной прочности методом непрерывной автоклавной обработки фосфогипса в жидкой среде.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

I. Образование  $\alpha$ -полугидрата в жидкой среде протекает

по кристаллизационной схеме, что согласуется с современными представлениями о механизме исследуемого процесса.

2. Получение  $\alpha$ -полуhydrата с оптимальными технологическими и физико-механическими свойствами достигается непрерывной гидротермальной обработкой пульпы фосфогипса ( $\text{Ж:Т=1}$ ) по двухступенчатому режиму с последовательными изотермическими выдержками при 115 и 132-134°. Оптимальное количество поперечно-активного вещества (сульфонола) - 0,2% к весу сухого фосфогипса при pH среды, равном 3.

Массовая кристаллизация  $\alpha$ -полуhydrата в этих условиях формально описывается уравнением химических реакций нулевого порядка:

$$\frac{dC}{d\tau} = K = \text{const}$$

3. При двухступенчатом режиме гидротермальной обработки изменение температуры кристаллизации  $\alpha$ -полуhydrата в пределах 132-140° и гидродинамических условий в диапазоне  $Re_M = 17800-80500$ , а также увеличение давления в реакторах до 3-х атм практически не влияют на кинетику процесса и физико-механические свойства вяжущего.

Пребывание выкристаллизовавшегося  $\alpha$ -полуhydrата в зоне реакции удлиняет сроки схватывания готового продукта вследствие протекания процессов рекристаллизации.

4. При непрерывном режиме фильтрации охлаждение влажного продукта до 70° практически не вызывает гидратацию  $\alpha$ -полуhydrата.

Оптимальная температура в сушильной камере при сушке отфильтрованного продукта во взвешенном слое составляет 110-120°.

5. При кратковременном поколе  $\alpha$ -полуhydrата устраняется водоотделение гипсового теста, вызванное однородностью гранулометрического состава вяжущего, а также снижаются сроки его схватывания. До достижения максимальной насыпной объемной массы  $\alpha$ -полуhydrата прочность его возрастает; при дальнейшем измельчении - снижается.

6. Полученное вяжущее может быть классифицировано как гипс технический (высокопрочный), но отличается от последнего несколько удлиненными сроками схватывания. Марка вяжущего 350; оптимальные сроки схватывания - начало 8 мин и конец 20 мин.

7. Опытные-промышленные исследования процесса получения  $\alpha$ -полуhydrата в непрерывном цикле и результаты испытания опытной партии вяжущего позволили рекомендовать разработанную технологию к промышленному внедрению с использованием стандартного и типового отечественного оборудования.

8. При переработке фосфогипса, получаемого с одной типовой линии производства фосфорной кислоты, годовой экономический эффект при производстве вяжущего в объеме 360 тыс тонн в год составит 300 тыс руб; одновременно значительно улучшатся технико-экономические показатели производства фосфорной кислоты.

9. Результаты исследований использованы при разработке проектной документации по организации промышленного производства  $\alpha$ -полуводного гипса из фосфогипса на предприятии

мощностью 90 тыс тонн в год с последующим расширением до 270 тыс тонн в год и приняты к проектированию цеха для Уваровского химического завода Тамбовской области мощностью 360 тыс тонн в год.

На разработанный способ получения  $\alpha$ -полуводного гипса имеется авторское свидетельство № 307075.

-----

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Гордашевский П.Ф., Золотарская Е.И. Разработка и исследование непрерывной технологии производства высокопрочного гипса гидротермальной обработкой фосфогипса. Сборник докладов межвузовской научно-технической конференции по применению гипса и гипсоцементно-пуццолановых вяжущих и изделий в городском и сельском строительстве, ЦНИИТЭстром, 1969.

2. Гордашевский П.Ф., Николаев М.М., Золотарская Е.И. О возможности использования альфа-полуводного гипса, полученного из фосфогипса, для производства мелких блоков. Там же.

3. Золотарская Е.И. Кинетика и механизм процесса получения  $\alpha$ -полуводного гипса при оптимальных параметрах гидротермальной обработки фосфогипса в жидкой среде. Сборник трудов ВНИИСТРОМ, № 20 (48), Стройиздат, 1971.

4. Гордашевский П.Ф., Григорян Г.О., Золотарская Е.И., Манвелян М.Г., Караханян С.С., Николаев М.М. Способ получения гипса. Авторское свидетельство № 307075, Бюллетень 20, 1971.

Основные положения диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. На Всесоюзной конференции молодых ученых во ВНИИСТРОМе, Москва, 1968.

2. На XXVII Научной конференции ЛМОИ, Ленинград, 1969.

3. На Межвузовской научно-технической конференции по применению гипса и ГЦВ вяжущих и изделий в городском и сельском строительстве, Москва, 1969.

Л159100 от 25/1 1972 г. Объем 15 п.л. Зак. 87 Тир. 120 экз.

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева