

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

А.Г. Аблеев, С.Б. Большанина, Л.И. Марченко

В производстве экстракционной фосфорной кислоты полугидратно-дигидратным способом наименее изученной является стадия оводнения ПГ – полугидрата сульфата кальция, полученного в процессе его экстракции из фосфатного сырья. Фазовое превращение протекает на фоне присутствующих в гидратирующей суспензии примесей, перешедших в полугидрат из апатита, которые в процессе его оводнения подвергаются частичному растворению или перекристаллизации совместно с основным продуктом. В литературе имеются данные о влиянии на кинетику процесса избыточных количеств СаО или свободной серной кислоты, а также ионов F^- , Mg^{2+} и SiF_6^{2-} , однако характер воздействия полупроцентных оксидов Fe_2O_3 и Al_2O_3 исследован недостаточно.

Для выяснения механизма фазового перехода ПГ→Г был тщательно проанализирован процесс оводнения полугидрата сульфата кальция в фосфорной кислоте, исходная концентрация которой по P_2O_5 и Al_2O_3 составляла соответственно 10,0 и 2,0% (рис. 1). Как оказалось, та часть оксида алюминия, которая переходит в твердую фазу, осаждается практически полностью уже через 15 мин. после начала процесса. В начале процесса наблюдается уменьшение относительного содержания Al_2O_3 в твердой фазе из-за увеличения общей массы осадка в результате гидратации полугидрата. Изменение концентрации P_2O_5 в твердой фазе в процессе оводнения проходит через несколько стадий. Первое повышение количества P_2O_5 от 1,8% в исходном полугидрате до 3,1-3,2% связано с образованием фосфата алюминия, следующее увеличение до 9,8-10,1% характеризует появление гидрофосфата кальция. И наконец, последняя стадия отвечает оводнению обеих кальциевых солей до двуводных кристаллогидратов $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Это приводит к уменьшению в твердой фазе удельного содержания P_2O_5 , которое тем не менее остается весьма значительным, намного превышая количество P_2O_5 в фосфогипсовых осадках, образующихся при перекристаллизации ПГ→Г в отсутствие Al_2O_3 .

Характер изменения концентрации ионов кальция и свободной серной кислоты в жидкой фазе позволяет предложить механизм гидратации полугидрата в фосфорнокислых растворах при наличии в них соединений алюминия.

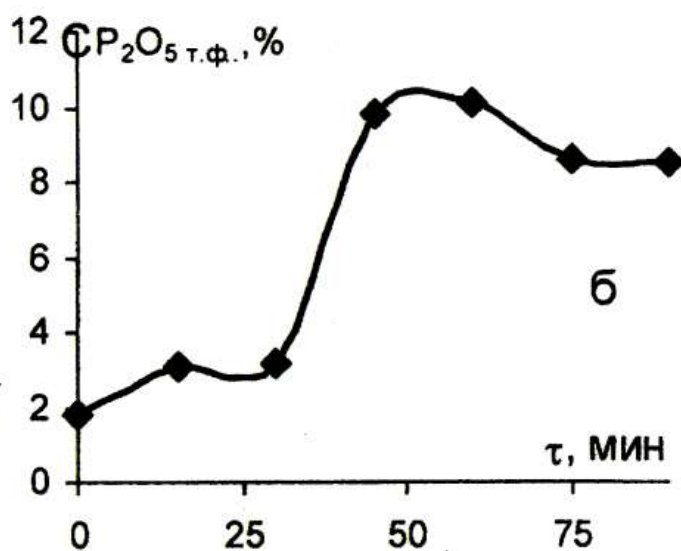
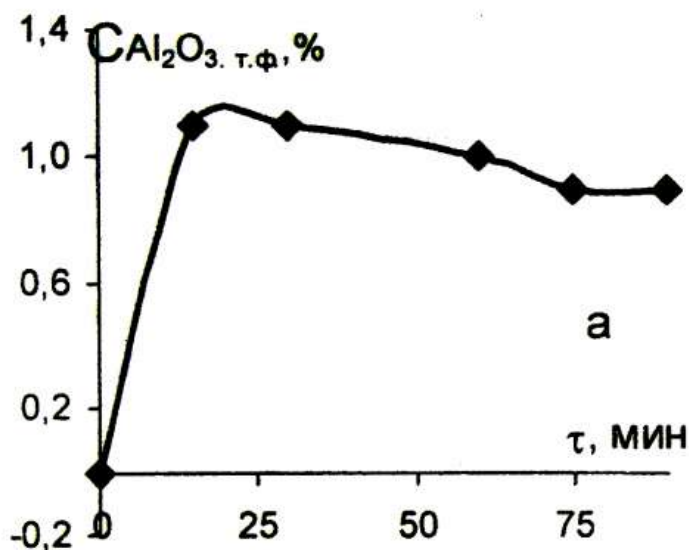


Рис. 3.13 - Изменение состава твердой фазы во времени при гидратации полугидрата в фосфорной кислоте с исходным содержанием P₂O₅ и Al₂O₃ соответственно, %: 15 и 2

Начальное увеличение содержания в маточном растворе концентрации CaO связано с растворением CaSO₄·0,5H₂O и созданием пересыщенного раствора по отношению в первую очередь к CaHPO₄, растворимость которого в отличие от CaSO₄·2H₂O в присутствии AlPO₄ резко понижается. Кристаллизация дикальцийфосфата и его оводнение до CaHPO₄·2H₂O, кристаллическая структура которого изоморфна фосфогипсу, благодаря чему он может играть роль центра гетерогенного зародышеобразования для CaSO₄·2H₂O, способствует осаждению дигидрата сульфата кальция. При этом концентрация CaO в жидкой фазе понижается, а содержание H₂SO₄своб возрастает благодаря образованию CaHPO₄·2H₂O, при котором связывается часть ионов Ca²⁺.

1677191

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
БІБЛІОТЕКА