

технология.-Иваново. - 1982. - Т.25. - № 7. - С. 894-897.

5. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности // М.: НИИТЭХИМ. - Вып.18(68). - М., 1974. - 48 с.
6. Мак-Кракен Д. Численные методы и программирование на Фортране. - М.: Мир, 1977. - 584 с.
7. Холин Б.Г., Склабинский В.И. Гидродинамика высокоэффективных вихревых аппаратов для осушки природного газа // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 1998. - № 6. - С. 50-54.

Надійшла до редколегії 2 вересня 1999 р.

УДК 661.634.2:66.065.51

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ НА ХАРАКТЕР ЕГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ДИГИДРАТ

Л.И. Марченко, ст. преп.

Фазовое превращение полугидрата сульфата кальция (ПГ) в дигидрат (ДГ) осуществляется при полугидратно-дигидратном способе производства экстракционной фосфорной кислоты, который представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии в реакторе-экстракторе происходит извлечение P_2O_5 из минерального сырья при действии серной кислоты на суспензию апатита в фосфорной кислоте, в результате чего концентрация последней повышается. Благодаря поддержанию температурного и концентрационного режима в твердую фазу осаждается полугидрат.

Вторая стадия – гидратация, или оводнение, протекает в реакторе – гидрататоре при перемешивании $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ с разбавленной H_3PO_4 в присутствии избытка серной кислоты, способствующей доразложению апатита и ускорению фазового перехода.

В зависимости от состава исходного сырья, характеристик используемого оборудования и области применения вырабатываемой фосфорной кислоты производственные схемы, действующие в полугидратно-дигидратном режиме, отличаются определенными особенностями [1]: очередностью и скоростью подачи реагентов, предпочтительными значениями температур и концентраций в границах допустимого интервала, размерами реакторов, мощностью вспомогательного оборудования, способами отвода тепла, организацией процесса и т.п. Все перечисленные факторы оказывают определенное влияние на кинетику и механизм перекристаллизации ПГ. Однако наиболее заметную роль играют условия кристаллизации первичного продукта, поскольку в зависимости от вида кристаллической модификации полугидрат сульфата кальция проявляет разную способность к оводнению [2].

Для получения и перекристаллизации полугидрата использовался закрытый термостатированный реактор-кристаллизатор, снабженный дозирующими емкостями для подачи жидких и сыпучих реагентов, а также пропеллерной мешалкой с электродвигателем и блоком приборов, позволяющих поддерживать фиксированное количество оборотов. Температура в реакторе устанавливалась посредством контактного термометра, соединенного с регулирующим реле термостата.

Изучались три способа получения $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$. По первому способу так называемый “фосфорнокислотный” полугидрат [3] осаждался при действии эквимольного количества серной кислоты на раствор монокальцийфосфата в фосфорной кислоте при разных концентрациях H_2SO_4 и H_3PO_4 , температурах, соотношениях жидкой и твердой фаз. Все реактивы имели

квалификацию "ч." или "х.ч.". В отдельных опытах свежесозаженный полугидрат отделялся от маточного раствора сразу же после кристаллизации, но в большинстве случаев для получения равномерного гранулометрического состава пульпы при постоянном перемешивании выдерживалась в кристаллизаторе в течении 0,5-1,5 час.

Свежесозаженный полугидрат отделялся от жидкой фазы с помощью вакуумного насоса через воронку Бюхнера с фильтровальной тканью, обильно промывался кипящей дистиллированной водой и этиловым спиртом или ацетоном, высушивался в сушильном шкафу при температуре 180° и анализировался по известным методикам [4].

Исходя из серии проделанных опытов, установлено, что наибольшую склонность к оводнению проявляет "фосфорнокислотный" ПГ, при кристаллизации которого выдерживались следующие условия: температура 80°С, концентрация фосфорной кислоты 45% P_2O_5 , концентрация серной кислоты, вводимой в стехиометрическом количестве, 93%, соотношение Ж:Т=5:1, время кристаллизации 30-90 мин., скорость перемешивания 280-300 об/мин.

Как показали результаты, увеличение температуры от 25 до 50°С приводит к значительному укрупнению кристаллов полугидрата (в 1,5-2 раза), а дальнейшее повышение температуры до 80°С существенно не отражается на их размерах. Увеличение времени пребывания полугидрата в растворе способствует формированию равномерного гранулометрического состава. Зависимость размеров кристаллов полугидрата от концентрации H_3PO_4 связана с изменением растворимости и, следовательно, с изменением степени пересыщения раствора образующимся сульфатом кальция.

В более концентрированных растворах (>45% P_2O_5) происходит уменьшение размеров кристаллов, что обусловлено ухудшением условий диффузии из раствора к кристаллическим зародышам вследствие повышения вязкости жидкой фазы, благодаря чему скорость образования центров кристаллизации (зародышей) преобладает над скоростью роста кристаллов. Кроме того, с повышением концентрации фосфорной кислоты резко уменьшается количество образующихся монокристаллов полугидрата, и возрастает число флоккул и сростков, т.е. имеет место коагуляция выделившегося полугидрата. Понятно, что рост кристаллов, входящих в состав сростков, затруднен.

Второй способ получения "модельного" $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ заключался в дегидратации двуводного сульфата кальция в азотной кислоте и образовании "модельного" полугидрата. Для этого рассчитанная навеска химически чистого гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вносилась в 50% раствор азотной кислоты ("х.ч.") и перемешивалась при температуре 80°С в термостатированном реакторе в течении 1,5 час. Полученный таким образом ПГ отделялся от жидкой фазы и обрабатывался, как и в предыдущей серии опытов.

И, наконец, третий способ сводился к дегидратации гипса в фосфорной кислоте концентрации 45% P_2O_5 при 90°С в течении одного часа.

Полученный по одному из описанных способов полугидрат подвергали оводнению в растворах H_3PO_4 концентрации 15% P_2O_5 при постоянном перемешивании в термостатированном реакторе при заданных температурах. Для контроля за скоростью фазового перехода $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$ через определенные промежутки времени (10-30 мин.) отбирались и расфильтровывались пробы пульпы. При необходимости уточнения хода кинетической кривой в повторных опытах промежутков между отборами проб сокращался до 10-15 мин. Осадок промывался кипящей дистиллированной

водой и этиловым спиртом до нейтральной реакции по метилоранжу и анализировался на содержание кристаллизационной воды. В некоторых опытах в твердой фазе определялась концентрация P_2O_5 , а в жидкой - CaO [4]. Степень перекристаллизации рассчитывалась по формуле

$$\eta = \frac{C_{H_2O}^r - C_{H_2O}^{ПГ}}{C_{H_2O}^{ДГ} - C_{H_2O}^{ПГ}} \cdot 100\% ,$$

где $C_{H_2O}^r$ - содержание кристаллизационной воды в твердой фазе в момент отбора пробы; $C_{H_2O}^{ПГ}$ и $C_{H_2O}^{ДГ}$ - содержание кристаллизационной воды в ПГ и ДГ, теоретическое значение которой составляет соответственно 6,21 и 20,93%.

Из сопоставления данных, относящихся к "фосфорнокислотному" полугидрату, очевидно, что существенного влияния изменение температур осаждения, отношение Ж-Т, концентраций H_3PO_4 и H_2SO_4 в изученных пределах, а также длительность кристаллизации ПГ на время и степень его фазового превращения в дигидрат не оказывают. Однако, сравнивая по форме и размерам кристаллы как полугидрата, так и дигидрата, при наблюдении их под микроскопом, скорость фильтрации и отмывки, можно определить оптимальные условия для получения "фосфорнокислотного" $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ путем взаимодействия серной кислоты с суспензией $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в растворах фосфорной кислоты.

Что касается "модельного" ПГ, полученного по второму способу, то, несмотря на достаточно краткое время его фазового превращения, против его использования в дальнейших исследованиях обнаружилось два серьезных довода. С одной стороны, даже ужесточая условия дегидратации гипса повышением температуры и концентрации азотной кислоты, не удалось получить образцы ПГ, содержащие кристаллизационную воду в количестве, меньшем чем 6,5%.

Можно было бы предположить образование кристаллогидрата, отвечающего формуле $CaSO_4 \cdot 0,67H_2O$, который кристаллизуется в моноклинной сингонии и содержит избыточное по сравнению с $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ количество кристаллизационной воды, но судя по наличию единичных кристаллов, значительно превышающих по размерам основную массу кристаллов, наблюдаемых под микроскопом, и по их характерной огранке, полученные образцы $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ содержали частично или полностью недегидратированные кристаллы гипса, которые при последующем оводнении являлись затравкой, ускоряя тем самым фазовое превращение.

С другой стороны, и это более существенно, даже после 20-кратной промывки кипящей водой и этиловым спиртом полученный по азотнокислотному способу ПГ содержал довольно заметные следы нитрат-аниона, на присутствие которого указывало темно-синее окрашивание при действии на промывные воды дифениламина $(C_6H_5)_2NH$, являющегося качественным реагентом на NO_3^- [4]. Наличие в полугидрате даже небольших количеств нитрат-аниона, существенно влияющих на растворимость кристаллогидратов сульфата кальция [5], искажает кинетику фазового перехода ПГ→Г.

Самую высокую способность к оводнению проявил полугидрат, полученный дегидратацией гипса в концентрированной H_3PO_4 : время полного фазового превращения составляло для него всего 75-80 мин, т.е. в

1,3-1,4 раза быстрее образцов, полученных по первым двум способам (рис.1). Это объясняется высоким содержанием кристаллизационной воды (около 7%) и присутствием негидратированных кристаллов гипса. Кроме того, в процессе перекристаллизации такого полугидрата в твердую фазу захватывалось большое количество P_2O_5 (4,1-4,3%), что обусловило достижение более высокой степени превращения.

Примечателен вид кинетических кривых (рис.1), отражающих гидратацию образцов полугидрата, полученных разными методами. Для последних двух характерно почти полное отсутствие горизонтального участка

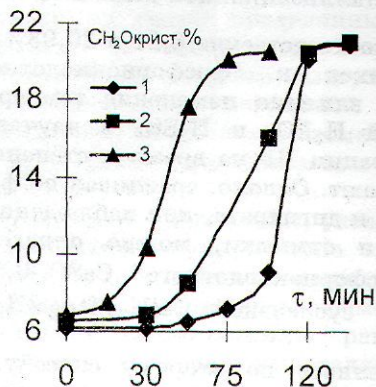


Рисунок 1 — Кинетические кривые оводнения полугидрата, полученного при взаимодействии $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ с H_2SO_4 (1), азотнокислотной (2) и фосфорнокислотной (3) дегидратацией гипса. Условия оводнения: $t=50^{\circ}C$, Ж:Т=5:1, концентрация гидратирующего раствора 15% P_2O_5 .

на кривой, которое отвечает скрытому периоду перекристаллизации; этим лишней раз подтверждается наличие затравки в виде отдельных кристаллов дигидрата.

Оводнение полугидрата проводилось в фосфорной кислоте концентрации 10-20% P_2O_5 , как следует из данных материального баланса полугидратно-дигидратного способа получения экстракционной фосфорной кислоты [6]. Отмытую и высушенную навеску ПГ помещали в термостатированный при заданной температуре реактор и заливали нагретую фосфорную кислоту (15% P_2O_5) в количестве, взятом с таким расчетом, что при полном оводнении полугидрата соотношение жидкой и твердой фаз было равно заданному Ж:Т. Отбор проб производили через равные промежутки времени с периодичностью 15-30 минут, расфильтровывали через фильтр Шотта (пористость 100),

обрабатывали и анализировали, как описано ранее. Как показывает анализ полученных данных, изменение Ж:Т от 3:1 до 20:1 заметного влияния на длительность и степень превращения ПГ→Г не оказывает, хотя при Ж:Т=3:1 эти величины несколько отклоняются от общего ряда.

Повышение температуры от 25 до 50 $^{\circ}C$ ускоряет оводнение полугидрата от 120 до 105 минут, а дальнейшее увеличение температуры замедляет фазовое превращение до 240 минут при 90 $^{\circ}C$ (рис. 2). Это по-видимому связано с тем, что при низких температурах разница в растворимостях полугидрата и дигидрата очень велика, поэтому раствор быстро становится пересыщенным по отношению к $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, который начинает кристаллизоваться на еще не растворившихся кристаллах $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, "загипсовывая" их и затрудняя дальнейшее растворение. При повышенных температурах, наоборот, разница между значениями растворимостей ПГ и ДГ уменьшается, поэтому уже не достигается таких высоких значений относительного пересыщения по дигидрату. Кроме того, при повышенных температурах имеет место некоторая стабилизация гипса.

Полученные данные о влиянии температуры на скорость гидратации не согласуются с некоторыми работами, в которых говорится, что повышение температуры от 60 до 90 $^{\circ}C$ мало сказывается на скорости гидратации, или с

другими, где сделан вывод об ускорении фазового превращения $\text{ПГ} \rightarrow \text{Г}$ с повышением температуры. Но в первом случае речь идет об экстракционной кислоте, а во втором приводится оговорка, что специальных исследований не проводилось, поэтому предложенный вывод - только результат общих наблюдений.

Таким образом, скорость перекристаллизации полугидрата сульфата кальция при прочих равных условиях зависит от способа осаждения первичного кристаллического продукта. Благодаря наличию единичных затравочных кристаллов дигидрата, наиболее легко оводняются образцы полугидрата, полученные при дегидратации гипса в концентрированных растворах азотной или фосфорной кислот. ПГ, полученный по "фосфорнокислотному" способу при действии серной кислоты на фосфорнокислотный раствор монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, подвергается гидратации значительно медленнее. Однако необходимость исследований в этом направлении относится к актуальным задачам, поскольку указанный способ моделирует разложение апатита в производстве экстракционной фосфорной кислоты и в промышленной пульпе при разложении

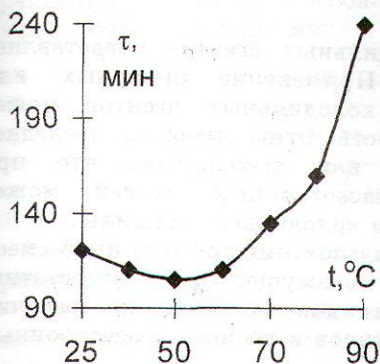


Рисунок 2 - Зависимость продолжительности полного фазового перехода $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 15% по P_2O_5 фосфорной кислоте от температуры

минерального сырья образуется раствор, насыщенный по монокальцийфосфату [1].

SUMMARY

This article is devoted to the design of the hemihydrate calcium sulphate recrystallization in to dehydrate in phosphoric acid solutions. Three methods of hemihydrate calcium sulphate produce is studied. It is determined that the velocity of the hydration process and granulometry crystal composition depend on produce method and technologic conditions.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. - Л.: Химия, 1974. - Т. 2. - 1556 с.
2. Марченко Л.И. Кристалізація в процесі фазових перетворень напівгідрату сульфату кальцію в дигідрат у фосфорнокислих розчинах // Хімічна промисловість України. - 1997. - № 4. - С. 21-25.
3. Позин М.Е., Копылев Б.А., Варшавский В.Л., Токарев Г.И. Гидратация полугидрата сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты // Новые исследования по технологии минер. удобрений. - Л.: Химия. - 1970. - С. 37-41.
4. Кельман Ф.Н. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. - М.: Химия. - 1975. - 218 с.
5. Вильниц Е.П., Позин М.Е., Копылев Б.А., Дмитревский Б.А. Растворимость и фазовые превращения сульфата кальция в водных растворах азотной кислоты // Новые исследования по технологии минеральных удобрений. - Л.: Химия. - 1970. - С. 67-78.
6. А.с. № 799282. Способ получения фосфорной кислоты / Е.В. Хамский, Л.И.Марченко. - Оpubл. 23.01.81, Бюл. №3.

Поступила в редколлегию 18 июня 1999 г.