

УДК 661.842.532(0888)

А. К. КОСТАНЫАН, Б. Д. ГУЛЛЕР, Р. Ю. ЗИНЮК и М. Е. ПОЗИН

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 5 I 1978

Рис. 6, табл. 2, библ. ссылок 9.

Кристаллизация безводного сульфата кальция—ангидрита—в цикле производства экстракционной фосфорной кислоты вызывает, как правило, существенные затруднения в осуществлении технологического процесса. Например, при получении полугидратным методом фосфорной кислоты концентрации выше 33% P_2O_5 появление ангидрита в суспензии сульфата кальция, находящейся в экстракторе, наблюдается при резких нарушениях сульфатного и температурного режимов, когда концентрация свободной серной кислоты в жидкой фазе суспензии составляет 3—10%, а температура 105—110°C. Выделяющиеся в этих условиях пластинчатые кристаллы ангидрита обладают неудовлетворительными фильтрующими свойствами, что приводит к полному нарушению режима работы всех узлов технологической системы и большим потерям сырья. Образование ангидрида имеет место и в процессе вакуум-выпарки фосфорной кислоты, где он осаждается на внутренней поверхности каналов теплообменников выпарных аппаратов, образуя совместно с Na_2SiF_6 плотные слои отложений. В упаренной кислоте ангидрит также

представлен весьма мелкими кристаллами, отделение которых от жидкой фазы затруднительно. Между тем известно [1—3], что при определенных условиях (температуре выше 100° , содержании в растворе 40—50% P_2O_5 и до 5,5% SO_3) ангидрит может быть получен в виде относительно хорошо фильтрующихся и отмываемых от фосфорной кислоты кристаллов. Однако способы получения экстракционной фосфорной кислоты в ангидритном режиме промышленного применения не нашли.

Следует отметить, что в имеющейся литературе очень мало [4] конкретных данных о габитусе и размерах кристаллов ангидрита, выделяющихся из концентрированных фосфорнокислотных растворов, а сведения о возможных путях регулирования кристаллизации этой соли вообще отсутствуют. Учитывая то, что кристаллизация ангидрита связана с дегидратацией первоначально выделившегося полугидрата сульфата кальция, мы исследовали процесс указанного фазового превращения при различных условиях.

Ниже приведены экспериментальные данные о влиянии некоторых добавок на скорость дегидратации полугидрата, габитус и размеры кристаллов ангидрита.

В опытах использовали следующие образцы полугидрата сульфата кальция: 1) полученный перекристаллизацией гипса реактивной квалификации в фосфорной кислоте концентрации 45% P_2O_5 при $90^\circ C$ (обр. I, «модельный»); 2) полученный обработкой апатитового концентрата фосфорной и серной (стехиометрическое количество на растворенный CaO) кислотами реактивной квалификации (обр. II); 3) промышленные образцы полугидрата, отобранные на Винницком химическом комбинате (III) и Волховском алюминиевом заводе (IV), производящих из апатита экстракционную фосфорную кислоту концентрации 45—48 и 35—38% P_2O_5 , соответственно. Перекристаллизацию полугидрата проводили в реакторах, изготовленных из стали марки ЭИ-943 при 100 — 130° в фосфорнокислотных растворах разного состава, содержащих 48—57% P_2O_5 . В течение опыта периодически отбирали пробы суспензий, в которых определяли с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 ориентировочную степень фазового превращения и размеры кристаллов. В конце опыта оценивали фильтрующие свойства суспензии по скорости ее разделения на фильтре Шотта пористостью 100 с площадью $8,03 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ при остаточном давлении $48 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Жидкую фазу анализировали принятыми методами: содержание P_2O_5 —фотокolorиметрическим, SO_4^{2-} —весовым, CaO —трилонометрическим, фтор—отгонкой [5]. В твердой фазе определяли содержание кристаллизационной воды. Ангидрит идентифицировался ИК спектроскопическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами.

Для сопоставления скорости перекристаллизации различных образцов полугидрата их дегидратацию проводили в сернофосфорнокислотном растворе, содержащем 52,5% P_2O_5 (72,5% H_3PO_4) и 1% H_2SO_4 , при 115° . Как видно из рис. 1, скорость дегидратации модельного об-

разца (кр. 1) значительно выше, чем для промышленных (полное время превращения ~ 70 мин. по сравнению с 120—140 мин кр. 3, 4). Промышленные образцы, осажденные в растворах разной концентрации, также несколько отличаются друг от друга—более медленно дегидратируется образец, полученный в растворе концентрации 35—38% P_2O_5 . Увеличение содержания серной кислоты в растворе до 5—6% резко сокращает время дегидратации. Так, при содержании в растворе 5,7% H_2SO_4 при постоянстве других условий образец II дегидратируется в 3 раза быстрее (за 15—20 мин. против 45—55).

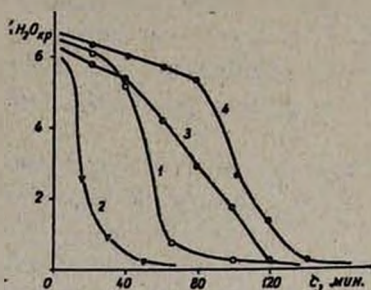


Рис. 1. Зависимость содержания кристаллизационной воды от времени при перекристаллизации различных полугидратных осадков: 1 — «модельный» образец, 2 — образец, полученный в лаборатории обработкой H_3PO_4 и H_2SO_4 , 3, 4 — промышленные образцы.

Как известно [6], присутствие затравочной кристаллической поверхности способствует ускорению процессов перекристаллизации и в отдельных случаях выделению более крупнокристаллического осадка. Нами оценено влияние затравки на скорость перекристаллизации полугидратных осадков в ангидрит при 115° и определены фильтрующие свойства образующихся суспензий. В качестве затравочных кристаллов использовались пластинчатые кристаллы ангидрита длиной 30—60 и шириной 10—25 μm , которые загружались вместе с исходным полугидратным осадком в раствор дегидратации, содержащий 52,5% P_2O_5 и 1% H_2SO_4 . Установлено, что при перекристаллизации образца I в присутствии 5% затравки (от исходной массы полугидрата) длительность процесса сокращается в 1,3 раза, а при внесении 30% затравки—в 3 раза. Аналогичные результаты достигнуты и при перекристаллизации промышленных образцов III и IV.

На рис. 2 представлена зависимость производительности фильтрации суспензии (Π_f) по сухому осадку от количества ангидритной затравки, вводимой на перекристаллизацию, для образцов полугидратных осадков III и IV. Необходимо отметить, что увеличение количества затравки более чем на 10% не приводит к дальнейшему росту производительности фильтрации.

Известно [7], что на стабильность промышленных образцов полугидрата при их оводнении в гипс сильно влияют примеси соединений редкоземельных элементов, в частности, трехвалентного церия, которые замедляют процесс растворения метастабильной фазы. Нами с использованием модельного образца оценено влияние добавок трехвалентного церия на процесс дегидратации (рис. 3). Ионы церия вводили

в виде карбоната трехвалентного церия в исходный раствор, в который затем вносили навеску полугидрата. Как видно из рис. 3, при содержании в растворе 0,05% Ce_2O_3 (кр. 2) дегидратация замедляется в $\sim 1,8$ раза, а при содержании 0,15% Ce_2O_3 (кр. 3) — в ~ 3 раза. На рис. 4 представлена микрофотография образца твердой фазы, на которой видны кристаллы полугидрата, не дегидратировавшие после 3-часового перемешивания. При добавке в такой раствор сильных окислителей, например, KMnO_4 , способных окислить ионы трехвалентного церия до четырехвалентного состояния, наблюдается ускорение процесса (кр. 4). Однако введение добавок соединений церия не влияет на габитус и размеры выделяющихся кристаллов ангидрита.

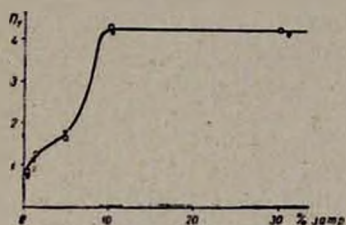


Рис. 2. Зависимость производительности фильтрации по сухому осадку (Π_7) от массы затравки: $\circ$ — образец III, $\blacktriangledown$ — образец IV.

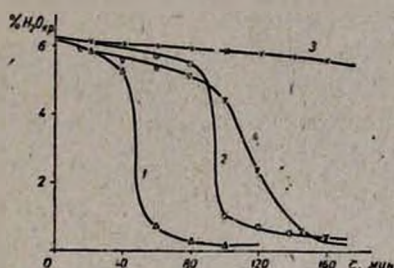


Рис. 3. Зависимость содержания кристаллизационной воды от времени для образца I в растворе состава (°/о): P_2O_5 — 52,5; H_2SO_4 — 1 при 115°C . 1 — без добавки; 2 — с добавкой 0,05% Ce_2O_3 ; 3 — с добавкой 0,15% Ce_2O_3 ; 4 — с добавкой 0,15% Ce_2O_3 и KMnO_4 .



Рис. 4. Препарат полугидрата после 3 час. перемешивания в растворе, содержащем 52,5% P_2O_5 , 1% H_2SO_4 и 0,15% Ce_2O_3 .

Таким образом, соединения редкоземельных элементов замедляют не только процесс оводнения полугидрата в сравнительно слабых [7] (20% P_2O_5 и 5% H_2SO_4) сернофосфорнокислотных растворах, но и его дегидратацию в концентрированных растворах (52,5% P_2O_5 и 1% H_2SO_4). Кристаллооптические наблюдения показали, что во всех отмеченных выше случаях (как без, так и с введением добавки соединений

церия) ангидрит выделяется в виде довольно мелких пластинчатых кристаллов длиной 25—60 и шириной 6—21 $\mu\text{м}$.

Согласно литературным данным [8, 9], совместное присутствие в фосфорнокислотных растворах фторид-ионов и ионов алюминия способствует кристаллизации крупных, изометричных кристаллов гипса, либо шарообразных сростков полугидрата. Кроме того, на кристаллизацию гипса благоприятно влияет наличие в растворах ионов аммония. Нами исследовано влияние указанных добавок на кристаллизацию ангидрита. В исходные фосфорнокислотные растворы вводили фторид алюминия в виде пересыщенного раствора, либо моноаммонийфосфат. Концентрацию AlF_3 в растворе дегидратации варьировали от 0,3 до 1,65% в пересчете на фтор. Опыты проводили при температуре 130° и отношении Ж:Т=6:1.

Установлено, что добавки AlF_3 практически не влияют на габитус кристаллов, размеры и фильтрующие свойства кристаллов ангидрита.

Таблица 1

Влияние добавок AlF_3 на кристаллизацию ангидрита

Состав раствора, %						Характеристика твердой фазы			
исходный			конечный			размеры кристаллов, $\mu\text{м}$		P_T $\text{т/м}^2 \cdot \text{ч}$	остат. влагоемкость, %
P_2O_5	SO_4^{-2}	F	P_2O_5	SO_4^{-2}	F	длина	ширина		
55,0	3,4	0,30	56,0	3,4	0,1	30—36	6—10	0,5	64
53,0	3,4	0,37	53,3	3,4	0,1	30—36	6—10	0,6	60
55,0	3,4	0,50	55,0	3,4	0,17	30—36	8—10	0,6	62
55,0	3,0	1,00	55,3	3,0	0,3	30—36	6—8	0,6	64
55,0	4,4	1,65	55,6	3,3	0,3	30—36	6—8	0,5	67

Добавка же моноаммонийфосфата способствует выделению из раствора более крупных кристаллов, хотя габитус их остается без изменений. Так, в фосфорнокислотном растворе состава (%): 53 P_2O_5 , 3 H_2SO_4 и 0,127 NH_3 (условная степень нейтрализации первого водородного иона молекулы H_3PO_4 —1%) после 3-часового перемешивания кристаллы достигают 60—100 $\mu\text{м}$ в длину и 15—30 в ширину. Часть кристаллов образует сростки, количество которых возрастает с увеличением длительности перемешивания. Из рис. 5 и 6 видно, что после 6-часового перемешивания почти все кристаллы ангидрита объединены в сростки неправильной формы с условным диаметром 150—200 $\mu\text{м}$. Дегидратация полугидрата в этих условиях заканчивается за 25—30 мин. Аналогичные кристаллы и сростки образуются при увеличении концентрации NH_3 в растворе в 10 раз.

Сведения о влиянии фосфата аммония на кристаллизацию и растворимость гипса в фосфорнокислотных растворах свидетельствуют о расширении области существования этой соли и увеличении ее растворимости. Нами изотермическим методом определена растворимость ангидрита в сернофосфорнокислотных растворах, частично нейтрализованных аммиаком. Моноаммонийфосфат вводился в раствор из расчета получения условно 1% нейтрализации H_3PO_4 .



Рис. 5. Препарат ангидрида, полученный при 120° после 3 час. перемешивания в растворе состава: P_2O_5 —53%; H_2SO_4 —3%; NH_3 —0,127%, $\times 200$ раз.



Рис. 6. Препарат ангидрида, полученный при 120° после 6 час. перемешивания в растворе, содержащем 53% P_2O_5 , 3% H_2SO_4 и 0,127% NH_3 .

Таблица 2

Влияние добавок $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на растворимость ангидрида в сернофосфорнокислотных растворах

Содержание в исходном растворе, %			Растворимость CaSO_4 , %		
P_2O_5	H_2SO_4	NH_3	100°	115°	130°
45*	1	0	0,23	0,25	—
45	1	0,108	0,12	0,13	—
49	1	0,118	0,09	0,10	—
53*	1	0	0,09	0,11	—
53	1	0,127	0,08	0,10	0,10
53	3	0,127	0,005	0,013	0,019
57	1	0,137	следы	следы	следы

* Литературные данные.

Из табл. 2 видно, что растворимость ангидрита в присутствии $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ весьма невелика и несколько ниже, чем в фосфорнокислотных растворах без аммиака. С повышением температуры от 100 до 130° имеется тенденция к увеличению растворимости, но при концентрации $\geq 53\%$ P_2O_5 происходит резкое снижение содержания растворенного ангидрита.

ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅՈՍՅՈՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ա. Կ. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ, Բ. Դ. ԳՈՒԼԼԵՐ, Ռ. ՅՈՒ. ՋԻՆՅՈՒԿ և Մ. Ե. ՊՈԶԻՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր կիսահիդրատների վերաբյուրեղացումը անհիդրիտի կոնցենտրիկ ծծմբաֆոսֆորաթթվական լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ ֆազային անցման արագությունը արդյունաբերական նստվածքների համար ավելի բարձր է մոդելայիններից:

Ֆազային անցման արագության վրա զգալի ազդեցություն ունի Ce^{+2} -իոնի առկայությունը, որը դանդաղեցնում է դեհիդրատացումը:

Պարզված է, որ վերաբյուրեղացման պրոցեսի վրա զգալիորեն ազդում է պատրաստի բյուրեղական մակերեսի առկայությունը, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորել վերաբյուրեղացման արագությունը և ստանալ անհիդրիտի ավելի խոշոր բյուրեղական նստվածք:

Ուսումնասիրված է AlF_3 և $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ազդեցությունը անհիդրիտի բյուրեղացման վրա: AlF_3 -ի առկայությունը էականորեն չի ազդում անհիդրիտի բյուրեղների չափսերի և արտաքին ձևի վրա:

NH_4^+ -իոնի առկայությունը թույլ է տալիս ստանալ անհիդրիտի ավելի խոշոր բյուրեղներ և նպաստում է նրանց փոխադարձ ներաճմանը:

INVESTIGATION OF ANHYDRITE CRYSTALLIZATION IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS

A. K. KOSTANIAN, B. D. GULLER, R. U. ZINJIK and M. E. POZIN

Recrystallization of various hemihydrate precipitates into their anhydrites in concentrated sulphuric and phosphoric acid solutions was studied.

The influence of Ce^{+3} , AlF_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ on seeding and phase transition rate of the hemihydrate into its anhydrite was investigated. It was shown that the phase transition rate for industrial specimens was higher than that for the model ones.

It was also established that Ce^{+} ions hinder the dehydration process, while seeding⁺ allows to promote it. AlF_3 and Ce^{+3} additions do not influence noticeably the dimensions and form of the precipitated anhydrite; contrary to this, the presence of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and seeding crystals of the anhydrite allow to produce a macro-crystalline precipitate of the anhydrite and promote the formation of agglomerates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Воскресенский, А. А. Ионас, Тр. НИУИФ, вып. 153, 47, (1940).
2. С. К. Воскресенский, Р. М. Серебряная, М. В. Быстров, Б. М. Капчиц, Г. В. Архангельский, Тр. НИУИФ, вып. 215, 3 1971.
3. Пат. США № 2885263, 1959.
4. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», М., 1974.
5. М. М. Винник, Л. Н. Ербанова, П. М. Зайцев, Метод анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов, Изд. «Химия», М., 1971.
6. Л. Н. Матусевич, Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Изд. «Химия», Л., 1968.
7. М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк, Б. Д. Гуллер, М. А. Шапкин, Л. А. Саркиц, И. П. Худолей, В. А. Копылов, 49, 2593 (1976).
8. С. К. Милованова, Научно-технический информационный бюллетень, НИУИФ, № 9, 49 (1957).
9. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Новые исследования по технологии минеральных удобрений, Изд. «Химия», Л., 1970.