

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ДИГИДРАТ

Е. В. Хамский, Л. И. Марченко

Превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат было исследовано в работах [1—6]. Этот процесс имеет практическое значение как для вяжущих веществ, так и для технологии получения экстракционной фосфорной кислоты. Среди факторов, влияющих на ход превращения, особое место занимают примеси, которые могут и ускорять, и замедлять фазовый переход. В частности, с примесями связывают различия во времени превращения, наблюдаемые при оводнении полугидрата сульфата кальция, полученного в химически чистых условиях и в промышленных. Обычно исследуют влияние тех примесей, которые содержатся в исходном сырье [3—6]. Вместе с тем следовало изучить степень влияния на указанное превращение иных соединений. Это связано с возможностью влиять с их помощью на переход полугидрата в дигидрат, а также с изучением механизма влияния примесей на фазовые превращения.

Цель данной работы — исследовать влияние ряда веществ на превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат в растворах фосфорной кислоты. Были использованы два термостатированных кристаллизатора, снабженных мешалками. В первом из них был получен полугидрат, а во втором — происходило его превращение в дигидрат.

Были получены две серии образцов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. В первой — полугидрат сульфата кальция осаждался в растворе «х. ч.» фосфорной кислоты, содержащей 35 % P_2O_5 . Осаждение проводили при температуре 80—90°. Полугидрат образовывался в результате взаимодействия монокальцийфосфата с серной кислотой. Реагенты вводили в кристаллизатор, частично заполненный фосфорной кислотой, в эквимолекулярном отношении. Время осаждения составляло 5—10 мин. Вторую серию образцов получали в результате взаимодействия хибинского апатита с серной кислотой в растворе экстракционной фосфорной кислоты. Осаждение проводили также при температуре 80—90° и содержании P_2O_5 в исходной кислоте 34—36 %. Исходную кислоту готовили разведением более концентрированной экстракционной фосфорной кислоты, содержащей 42,8 % P_2O_5 , 1,6 % SO_3 , 0,03 % CaO и 0,8 % F . Апатит и серную кислоту вводили в кристаллизатор в эквимолекулярном отношении. Осаждение проводилось при содержании 1,0—1,3 % SO_3 в жидкой фазе, то есть при небольшом избытке свободной серной кислоты. Осаждение в данном случае длилось 1,5—2 ч. Отношение масс жидкой и твердой фаз и в той и в другой серии (Ж : Т) при получении сульфата кальция составляло 5 : 1.

После осаждения $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ отделялся от жидкой фазы фильтрацией и поступал в следующий кристаллизатор, где проводилось его превращение в дигидрат при температуре 25°. Полугидрат сульфата кальция, полученный в химически чистых условиях, превращался в дигидрат в растворах «х. ч.» фосфорной кислоты, а полугидрат, полученный из апатита, — в растворах экстракционной фосфорной кислоты. Превращение фаз протекало при различных соотношениях Ж : Т.

В ходе исследований определяли содержание P_2O_5 , SO_3 и CaO в жидкой фазе, а в твердой — кристаллизационной воды и примесей. Анализ проводили по общепринятым методикам [7—8].

Было изучено влияние различных примесей на фазовое превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат. Примеси вводили в раствор кислоты, в котором происходило превращение в количестве 10 % от массы гидратирующегося полугидрата. В качестве примесей применяли сульфаты или фосфаты различных солей. Вносимые с примесями анионы фосфорной и серной кислот учитывали при корректи-

ровке концентрации растворов, в которых проходили фазовое превращение.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1—3 и в табл. 1 и 2. На рис. 1, 2 приведены кривые, отражающие ход превращения полугидрата, полученного соответственно в «х. ч.» H_3PO_4 и в экстракционной, при разложении апатита. Аналогичные кривые были получены во всех проведенных экспериментах. С помощью кривых $C=f(\tau)$,

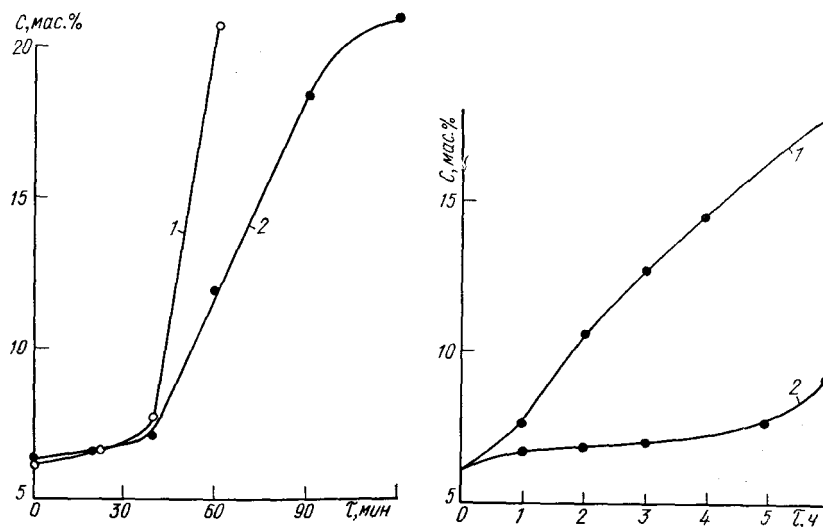


Рис. 1. Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени превращения полугидрата в дигидрат в растворе химически чистой фосфорной кислоты, содержащей 10 % P_2O_5 при 25° (Ж:Т=3:1): 1 — в присутствии примеси Mn^{2+} ; 2 — без примесей.

Рис. 2. Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени превращения полугидрата в дигидрат в растворе экстракционной фосфорной кислоты, содержащей 9,6 % P_2O_5 при 25° (Ж:Т=3:1): 1 — в присутствии Co^{2+} ; 2 — без примесей.

где C — содержание кристаллизационной воды в сульфате кальция (мас. %), а τ — время, графически было определено время полного превращения $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Содержание кристаллизационной воды в исходном полугидрате во всех опытах равнялось 6,1—6,4 %.

Объяснить характер фазового превращения в данном случае можно, исходя из его механизма и присущих ему особенностей. Как было установ-

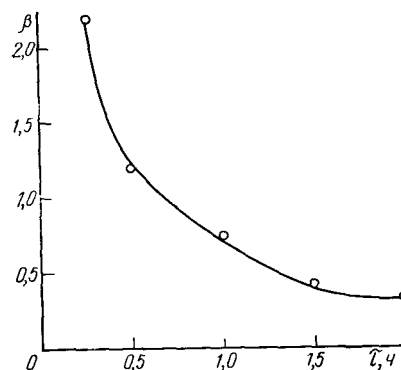


Рис. 3. Изменение относительного пересыщения раствора β по дигидрату в ходе превращения полугидрата сульфата кальция в дигидрат в растворе H_3PO_4 , содержащем 10 % P_2O_5 при 25° .

лено ранее [9—10], превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат в растворах протекает следующим образом. Полугидрат, растворяясь, образует пересыщенный по отношению к дигидрату раствор. Из этого раствора и происходит кристаллизация дигидрата. Чем больше различие в растворимостях $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, тем скорее при прочих равных условиях происходит фазовое превращение. Процесс превращения может быть осложнен кристаллизацией дигидрата на гранях, еще не растворившихся кристаллов дигидрата. Об-

разование солевых пленок на поверхности кристаллов — явление довольно распространенное [1, 2]. При возникновении таких пленок растворение исходной фазы замедляется, а следовательно, уменьшается и скорость фазового превращения.

Таблица 1
Влияние примесей на превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат в растворе «х. ч.» фосфорной кислоты, содержащем 10 % P_2O_5 при 25°

Примесь	C _{H₂O}		τ, ч
	через 1 ч	через 2 ч	
Ж:Т=3:1			
—	12,0	21,0	1,50
Zn ²⁺	18,8	20,5	1,35
Mn ²⁺	20,8	—	1,00
Co ²⁺	20,0	20,8	1,00
Ni ²⁺	20,9	—	1,00
Fe ³⁺	18,1	20,4	1,35
Ж:Т=10:1			
—	7,3	16,0	2,35
Zn ²⁺	7,9	21,0	2,00
Mn ²⁺	20,2	20,7	1,20
Co ²⁺	10,9	20,6	2,00
Ni ²⁺	7,9	19,5	2,25
Fe ³⁺	8,4	20,1	2,00

Таблица 2
Влияние примесей на превращение полугидрата сульфата кальция, полученного в промышленных условиях, в дигидрат в растворе экстракционной фосфорной кислоты, содержащей 9,6 % P_2O_5 и 1 % SO_3

Примесь	C _{H₂O}		τ, ч
	через 6 ч	через 24 ч	
Ж:Т=10:1			
—	16,4	18,0	24
Zn ²⁺	18,1	19,3	24
Mn ²⁺	16,6	18,3	24
Co ²⁺	16,9	18,7	24
Ni ²⁺	17,0	19,4	24
Fe ³⁺	17,5	18,2	24
Ж:Т=3:1			
—	9,1	20,0	24
Zn ²⁺	14,2	20,3	16
Co ²⁺	18,0	20,2	12
Ni ²⁺	11,2	20,2	16
Fe ³⁺	10,4	19,9	24

Из сравнения кривых, приведенных на рис. 1 и 2, видно, что скорость фазового превращения в случае гидратации полугидрата, полученного из апатита в условиях, близких к производственным, значительно ниже, чем скорость превращения в дигидрат $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$, полученного в «х. ч.» растворах. Замедление превращения может быть вызвано разными причинами. Во-первых, оно может быть связано с уменьшением степени пересыщения раствора по дигидрату, во-вторых — с образованием более устойчивых пересыщенных растворов, в-третьих — с образованием солевых пленок. Поскольку промышленные растворы отличаются от чистых содержанием примесей, во всех случаях изменение скорости фазового превращения связано с их действием. Данные экспериментов, приведенные в табл. 1, 2, относятся к наиболее характерным участкам кривых. Приведено также содержание кристаллизационной воды в твердой фазе, относящееся к этим участкам. Величина τ представляет собой время полного превращения.

Полученные экспериментальные данные показывают, что примеси различных катионов влияют на фазовое превращение и в растворах «х. ч.» соединений, и в растворах экстракционной фосфорной кислоты. В более концентрированных суспензиях их влияние значительнее.

Поскольку данные о растворимости кристаллогидратов сульфата в многокомпонентных системах пока отсутствуют, проследить за изменением пересыщения раствора по иону кальция в ходе фазового превращения пока не представляется возможным. Характер изменения указанного пересыщения в растворе, не содержащем примесей, показан на рис. 3.

Судя по степени влияния примесей, механизм их действия, видимо, связан с изменением растворимости кристаллогидратов сульфата кальция, приводящим к увеличению пересыщения, при котором протекает фазовое превращение. Замедление превращения с разбавлением сус-

пензии связано с увеличением времени достижения такого пересыщения раствора по отношению к дигидрату, когда скорость его кристаллизации становится ощутимой. Различие во времени полного превращения полугидратов, полученных в разных условиях, скорее всего связано с образованием на кристаллах $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ полупроницаемых солевых пленок [1, 2]. Плотность таких пленок на различных гранях кристаллов неодинакова. Поскольку форма кристаллов полугидрата сульфата кальция, полученного в растворах «х. ч.» фосфорной кислоты, существенно отличается от формы кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, получающихся в промышленных условиях, подобное объяснение представляется вполне закономерным. Содержание примесей в кристаллах $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ составляло 0,01—0,1 %, что не могло оказать существенного влияния на фазовое превращение.

1. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты.— Л.: Химия, 1981.—221 с.
2. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности.— М.: Химия, 1979.—343 с.
3. Взаимные превращения полугидрата и дигидрата сульфата кальция в фосфорнокислых растворах / Д. Г. Наголов, Б. Д. Гуллер, Р. Ю. Зинюк и др.— Журн. прикл. химии, 1980, 53, № 12, с. 2641—2645.
4. Явгель Е. В., Варшавский В. Л., Позин М. Е. О влиянии условий кристаллизации полугидрата сульфата кальция на скорость гидратации в растворах фосфорной кислоты.— Тр. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета, 1976, вып. 5, с. 39—43.
5. Лаптева Т. Г., Копылев Б. А., Позин М. Е. О влиянии магния на скорость фазового перехода полугидрата сульфата кальция в фосфорнокислых растворах при 80 °С.— Там же, с. 43—48.
6. Gilbert R. L. Crystallization of gypsum in wet process phosphoric acid.— Indust. Engng. Chem. Process. Design and Developm, 1966, 5, N 4, p. 388—391.
7. Грошев А. П. Технический анализ.— М.: Госхимиздат, 1953.—246 с.
8. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошелович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений.— М.: Госхимиздат, 1963.—352 с.
9. Хамский Е. В. Некоторые вопросы превращения полугидрата сульфата кальция в дигидрат.— Журн. неорган. химии, 1959, 4, № 10, с. 2399—2402.
10. Влияние примесей на стабильность α -полугидрата сульфата кальция / В. Н. Загвоздина, Е. И. Савенкова, В. И. Гашкова, А. В. Гриневич.— Свердловск, 1978.—12 с.— Рукопись деп. в отделении НИИТЭХИМа, № 1584/78 Деп.

Сумской филиал Харьковского
политехнического института

Поступила
7 июня 1982 г.

УДК 532.612+541.183

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ, ОПРЕДЕЛЕННОГО МЕТОДОМ СТАЛАГМОМЕТРА

Е. А. Попов, Т. В. Попова

Среди методов определения поверхностного натяжения жидкостей метод сталагмометра отличается простотой оборудования, что позволяет с большой точностью определить массу капли или число капель, вытекающих из заданного объема сталагмометра. Однако расчет поверхностного натяжения по формуле [1]

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi f (R/v^{1/3})}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение; m — масса капли; g — ускорение свободного падения; R — радиус капилляра; v — объем падающей капли, вносит дополнительные погрешности, обусловленные ошибками в определении радиуса капилляра и функции $f(R/v^{1/3})$.

В связи с этим необходимо было еще раз рассмотреть процесс образования и отрыва капли от капилляра, чтобы установить зависи-