

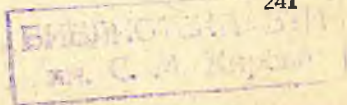
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАФОСФАТА КАЛЬЦИЯ*М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, В. И. Рубежанский*

Организация промышленного производства метафосфата кальция сдерживается из-за отсутствия совершенной и интенсивной технологии, хотя потребность в этом продукте достаточно большая. В процессе получения метафосфата кальция, состоящем из двух основных стадий — приготовления пульпы однозамещенного ортофосфата кальция путем нейтрализации H_3PO_4 мелом и его термической поликонденсации при $500-550^\circ$, последняя стадия является наиболее сложной в аппаратурном оформлении. Это связано, во-первых, с тем, что дегидратация $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ сопровождается аморфизацией в интервале $200-300^\circ$, что приводит к образованию смолоподобного продукта, склонного к сильному налипанию на стенки сушильно-прокалочного аппарата [1]. Во-вторых, применяемые в настоящее время в технологии фосфорных солей прямоточные распылительные сушилки при крупном распыливании высушиваемого материала не обеспечивают интенсивного влагосъема. Мелкий распыл при диаметре частиц $100-200$ мкм, обуславливающий минимальные энергозатраты при высокой интенсивности процесса [2], не дает возможности получения целевого продукта требуемого гранулометрического состава — $0.1-0.3$ мм.

Все это вызывает необходимость организации сушки таким образом, чтобы обеспечить возможность быстрого испарения влаги и коагуляции высушиваемых частиц до требуемого размера.

Известно [3], что в форсунке вследствие сепарационного эффекта, вызываемого центробежной силой, происходит сегрегация высушиваемого материала по плотности. В период распада струи жидкости увеличивается свободная энергия частиц (капель), которые в свою очередь, стремясь уменьшить эту энергию, вовлекают внутрь себя мелкие кристаллы, а также происходит покрытие крупных кристаллов тонкой пленкой собственного пересыщенного раствора [4]. Присутствие кристаллов оказывает влияние на размер капель и их состав. Так, если размеры капель и кристаллов соизмеримы или равны, то в капле может находиться только одна твердая частица. В случае же много меньшего ее размера по сравнению с каплями последние будут включать в себя несколько твердых частиц. В данном случае это приведет к образованию частиц трех типов: 1) состоящих преимущественно из твердой фазы, представляющей собой относительно крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, покрытые тонкой пленкой его пересыщенного раствора; 2) обогащенных мелкими кристалликами однозамещенного ортофосфата кальция, взвешенных в маточном растворе; 3) состоящих в основном из избыточной фосфорной кислоты и значительно меньшего, чем во втором типе, количества мелких кристалликов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Вследствие различного химического состава частицы указанных трех типов имеют существенные отличия в физических свойствах (плотности,



теплопроводности), что вызывает их неодинаковую скорость сушки. Так, частицы первого типа, обладая более высокой по сравнению с другими теплопроводностью, будут быстрее дегидратироваться, отчего плотность их еще более увеличится. В свою очередь это обеспечит большую скорость их полета, при этом траектория также существенно изменится. При их столкновении с частицами (каплями) второго и третьего типов последние будут прилипать к ним, образуя агломераты размером от нескольких сотен ангстрем до десятых долей миллиметра.

Процесс агломерации [5], определяющий размер частиц целевого продукта, зависит от двух факторов. В первую очередь стимулирование процесса агломерации зависит как от вероятности столкновения частиц, траектории их полета, так и от направления движения теплоносителя. При этом необходимо стремиться к тому, чтобы траектории их полета при термообработке пересекались. В этой связи наиболее перспективным является вихревое движение, которое несложно организовать в горизонтальной распылительной сушилке.

Другим фактором, существенно влияющим на процессе агломерации, а в конечном счете и на размер частиц готового продукта, является величина кристаллов в исходной суспензии однозамещенного ортофосфата кальция. Хотя этот фактор по отношению к первому играет подчиненную роль, тем не менее размер кристаллов и их количество в частицах первого типа существенно влияют на склонность к агломерированию остальными частицами.

Таким образом, если первый фактор носит аппаратный характер, где параметрами процесса является направление движения суспензии и теплоносителя, а также скорость их подачи, то в основе второго лежат физико-химические мотивы, а именно температура, время, концентрация H_3PO_4 и ее избыток по отношению к стехиометрическому количеству, что в конечном итоге определяет состав и свойства суспензии однозамещенного ортофосфата кальция. Исследование влияния указанных технологических параметров на свойства и явилось целью настоящей работы.

Ранее было установлено [6], что максимальный выход $Ca(H_2PO_4)_2$ при нейтрализации H_3PO_4 карбонатом кальция достигается при 1.9—2.1%-м избытке 40%-й H_3PO_4 (по P_2O_5) по отношению к CaO , температуре процесса 44—60° и времени нейтрализации 38—42 мин. Однако из пульпы такого состава при термообработке ее в условиях горизонтальной вихревой распылительной сушилки [7] образуется метафосфат кальция с дефицитом фосфора, а именно 68.30 масс.% P_2O_5 вместо 71.72 по расчету. В этой связи в лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке на Гомельском химзаводе было проведено исследование * влияния нормы фосфорной кислоты и размера кристаллов однозамещенного ортофосфата кальция в пульпе на содержание конституционной влаги и состав готового продукта. Результаты этих исследований приведены в таблице. Во всех опытах температура в сушилке и скорость дымовых газов, получаемых от сжигания природного газа, были постоянными и соответственно равными 550° и 30 м/с.

Из таблицы видно, что увеличение отношения $P_2O_5 : CaO$ до 1.2 обеспечивает получение метафосфата кальция требуемого состава и плотности (0.231 г/см³). Дальнейшее увеличение этого значения до 1.25 вызывает резкое снижение плотности готового продукта (0.065 г/см³) за счет того, что избыточная H_3PO_4 в процессе дегидратации разрывает агломераты с образованием осколков малого удельного веса. На состав готового продукта не меньшее влияние оказывает также и размер кристаллов $Ca(H_2PO_4)_2$ в исходной пульпе. Это видно из сопоставления данных, полученных по режимам №№ 3 и 8 (см. таблицу), а именно при оптимальной норме кислоты ($P_2O_5 : CaO^* = 1.2$), по различном размере кристаллов

* В работе принимали участие С. В. Плышевский, И. М. Минович, О. П. Журова, О. П. Шаповалова.

Зависимость свойств и состава метафосфата кальция
от условий его получения

№ ре- жима	Условия получения исходной пульпы			Размер * кристал- лов Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (мкм)	Состав мета- фосфата кальция (масс.%)		Содержание влаги в готовом продукте (%)		Плотность готового продукта (г/см ³)
	t (°C)	P ₂ O ₅ /CaO (мольное)	время (мин)		P ₂ O ₅	CaO	гигро- скопиче- ская	конститу- ционная	
1	50	1.02	40	150—200	68.30	30.80	0.68	0.22	0.207
2	50	1.10	36	120—140	69.70	29.32	0.61	6.37	0.209
3	50	1.20	30	110—115	70.92	27.98	0.70	0.40	0.231
4	50	1.25	28	75—80	71.16	27.56	0.80	0.48	0.065
5	40	1.20	34	60—70	70.74	27.79	0.82	0.65	0.230
6	60	1.20	25	80—90	70.78	27.92	0.78	0.52	0.232
7	70	1.20	23	100—110	70.91	28.00	0.60	0.39	0.231
8	80	1.20	21	150—180	71.11	28.11	0.52	0.26	0.233

* Преимущественный размер большинства кристаллов.

Ca(H₂PO₄)₂, 110—115 и 150—180 мкм соответственно, содержание конституционной влаги, количественно свидетельствующей о полноте дегидратации, существенно различно — 0.40 и 0.26 масс.%. Отсюда целесообразность получения кристаллов Ca(H₂PO₄)₂ в пульпе как можно большего размера (160—200 мкм) является очевидной, поскольку частицам с крупными кристаллами (первого типа), имеющим на поверхности пленку пересыщенного раствора однозамещенного ортофосфата кальция, можно придавать высокие скорости относительно движения теплоносителя и тем самым интенсифицировать процесс сушки, не опасаясь их разрушения [4]. Частицы такого рода будут быстрее дегидратироваться по сравнению с каплями, состоящими из нескольких мелких кристаллов и прослойки маточного раствора. В результате этого частицы первого типа будут обладать, как было сказано выше, большей склонностью к агломерации с остальными каплями и тем самым обеспечивать возможность протекания более полной дегидратации всего материала в целом.

Для получения в исходной пульпе кристаллов Ca(H₂PO₄)₂ размером 100—200 мкм, исходя из теории массовой кристаллизации, необходимо после растворения мела в H₃PO₄ температуру снижать по возможности медленнее с целью создания благоприятных условий росту кристаллов.

В ы в о д ы

1. Установлено, что на полноту дегидратации пульпы однозамещенного ортофосфата кальция наибольшее влияние оказывает направление движения теплоносителя и материала, а также размер кристаллов Ca(H₂PO₄)₂.

2. Оптимальными параметрами процесса получения метафосфата кальция являются: мольное отношение P₂O₅ : CaO = 1.2, размер кристаллов в пульпе в пределах 100—200 мкм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л. Н. Щегров. Докт. дис. ЛТИ им. Ленсовета (1972). — [2] Д. Г. Пажи, В. С. Галустов. Распылители жидкостей. Изд. «Химия», М., 163 (1979). — [3] Л. А. Витман, Б. Д. Кацнельсон, И. И. Палеев. Распыливание жидкости форсунками. Госэнергоиздат, М. (1962). — [4] Я. Е. Гегузин. Капля. Изд. «Наука», М., 34 (1977). — [5] Р. Бусройд. Течение газа со взвешенными частицами. Изд. «Мир», 61 (1975). — [6] М. И. Кузьменков, С. В. Плышевский, С. И. Черевиченко. Сб. «Химия и химическая технология». Изд. «Вышэйшая школа», Минск, 12, 70 (1977). — [7] М. И. Кузьменков,

Поступило в Редакцию
1 июля 1980 г.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
Институт тепло- и массообмена АН БССР

№ 2, 1982 г.

УДК 66.065.5 : 548.5

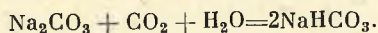
ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Э. К. Беллев, В. А. Присяжнюк

При массовой кристаллизации в промышленных условиях качество продукта — форма, размер кристаллов и чистота — в значительной мере зависит от условий протекания стадии образования кристаллических зародышей (нуклеации). Известны три механизма зародышеобразования: гомогенный — за счет флуктуативной ассоциации молекул кристаллизанта [1]; гетерогенный — за счет каталитического действия поверхности твердой микропримеси [2]; гетерофазный — за счет энергетических неоднородностей, возникающих на поверхностях раздела макрофаз, например газ/жидкость [3]. Выделение новой фазы, а значит пересыщение, количество, размер и форма образующихся кристаллов, скорость кристаллизации определяются одновременным функционированием этих трех механизмов нуклеации.

В настоящей работе предпринята попытка проследить процесс кристаллизации бикарбоната натрия и выявить вклад отдельных механизмов нуклеации в наблюдаемую картину фазовыделения и качество получаемого продукта.

Очищенный бикарбонат натрия получают на содовых заводах путем карбонизации водных растворов технического карбоната натрия по реакции



Качество кристаллов очищенного бикарбоната натрия в производственных условиях подвержено довольно резким эпизодическим колебаниям. При попытке найти причины колебания качества кристаллов были высказаны предположения о нестабильности числа и активности гетерогенных включений, попадающих в раствор с техническим карбонатом натрия и газом известково-обжиговых печей. Это может приводить к изменению интенсивностей функционирования отдельных механизмов нуклеации, что проявится в изменении наблюдаемой скорости кристаллизации, качества получаемого продукта.

Для проверки этого предположения был использован метод изучения кристаллизации в каплях раствора, позволяющий получить данные о трех механизмах зародышеобразования при их совместном действии [4]. В качестве объекта исследования использовался раствор бикарбоната натрия (квалификации х. ч.) в дистиллированной воде. Раствор предварительно фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» для удаления естественно присутствующих в нем гетерогенных включений и хранили в условиях, предотвращающих попадание таковых из воздуха неконтролируемым образом. В качестве искусственно вводимых в раствор примесей