

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕГЕЛЯ — ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, Н. И. Воробьев,
А. А. Меженцев, Л. С. Стругач, Т. И. Сойко

Установлено [1-3], что фосфаты кремния являются эффективными отвердителями силикатных связующих, могут быть использованы при очистке радиоактивных сточных вод, перспективны в качестве удобрения пролонгированного действия. Свойства фосфатов кремния в большой мере определяются условиями их получения и природой исходных реагентов. Однако сведения о технологии их производства, о влиянии свойств кремнезем- и фосфорсодержащих компонентов на кинетику процессов, протекающих при термообработке силикофосфатных систем, ограничены и неоднозначны.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований [4] кинетики взаимодействия аморфного диоксида кремния с фосфорной кислотой. Ее цель — изучение особенностей кинетических закономерностей взаимодействия и кристаллизации в системе кремнегель — отход производства фторида алюминия — экстракционная фосфорная кислота, представляющей интерес при организации промышленного производства силикофосфатов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись кремнегель — отход производства фторида алюминия (кремнегель 1), а также частично обезвоженный кремнегель (кремнегель 2), полученный путем сушки при 120° кремнегеля 1, диоксид кремния квалификации ч. д. а. Фосфорсодержащими компонентами служили ортофосфорная кислота квалификации х. ч., а также экстракционная фосфорная кислота ($H_3PO_{4экстр.}$). Физико-химические свойства исходных компонентов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства исходных кремнезем- и фосфорсодержащих компонентов

| Компонент | Химический состав (%) | | | | | | | | Удельная поверхность (м ² /г), определенная согласно работам | | Размер частиц (мкм) |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----|---|-----|---------------------|
| | P ₂ O ₅ | SiO ₂ | H ₂ O | F | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | [5] | [6] | |
| Кремнегель 1 | — | 24.6 | 70.2 | 1.9 | 1.3 | — | — | — | — | — | 1—15 |
| Кремнегель 2 | — | 80.2 | 9.6 | 5.3 | 4.9 | — | — | — | 2.0 | 1.9 | 1—90 |
| SiO ₂ , ч. д. а. | — | 96.1 | 3.9 | — | — | — | — | — | 40 | 45 | 50—300 |
| H ₃ PO _{4экстр.} | 54.1 | 0.1 | 39.7 | 0.5 | 0.7 | 2.1 | 1.2 | 1.5 | — | — | — |
| H ₃ PO ₄ х. ч. | 63.8 | — | 36.2 | — | — | — | — | — | — | — | — |

Размер частиц аморфных кремнезёмов определяли с помощью микроскопа МБР-1, а удельную поверхность — методом адсорбции воздуха [5] и адсорбцией фенола [6]. Кинетику кристаллизации исследовали путем контроля накопления кристаллических фаз методом количественного рентгенофазового анализа [7], а скорость взаимодействия оценивали химически путем определения содержания P₂O₅ в водорастворимой форме в пробах во времени согласно работе [8]. По полученным данным рассматривали степени конверсии исходных компонентов. Для исследования влияния фтора

на кинетику вышеупомянутых процессов в качестве добавок вводили фториды (NaF , CaF_2 , NH_4F , AlF_3) реактивной квалификации в количестве 1—5 % F от массы SiO_2 , а также гексафторкремниевую кислоту в количестве от 1 до 22 % F от массы SiO_2 .

На рис. 1, I приведены кинетические зависимости накопления кристаллической фазы $\alpha_{\text{кр}}$ (кривые 1, 3, 5), степени конверсии фосфорсодержащего

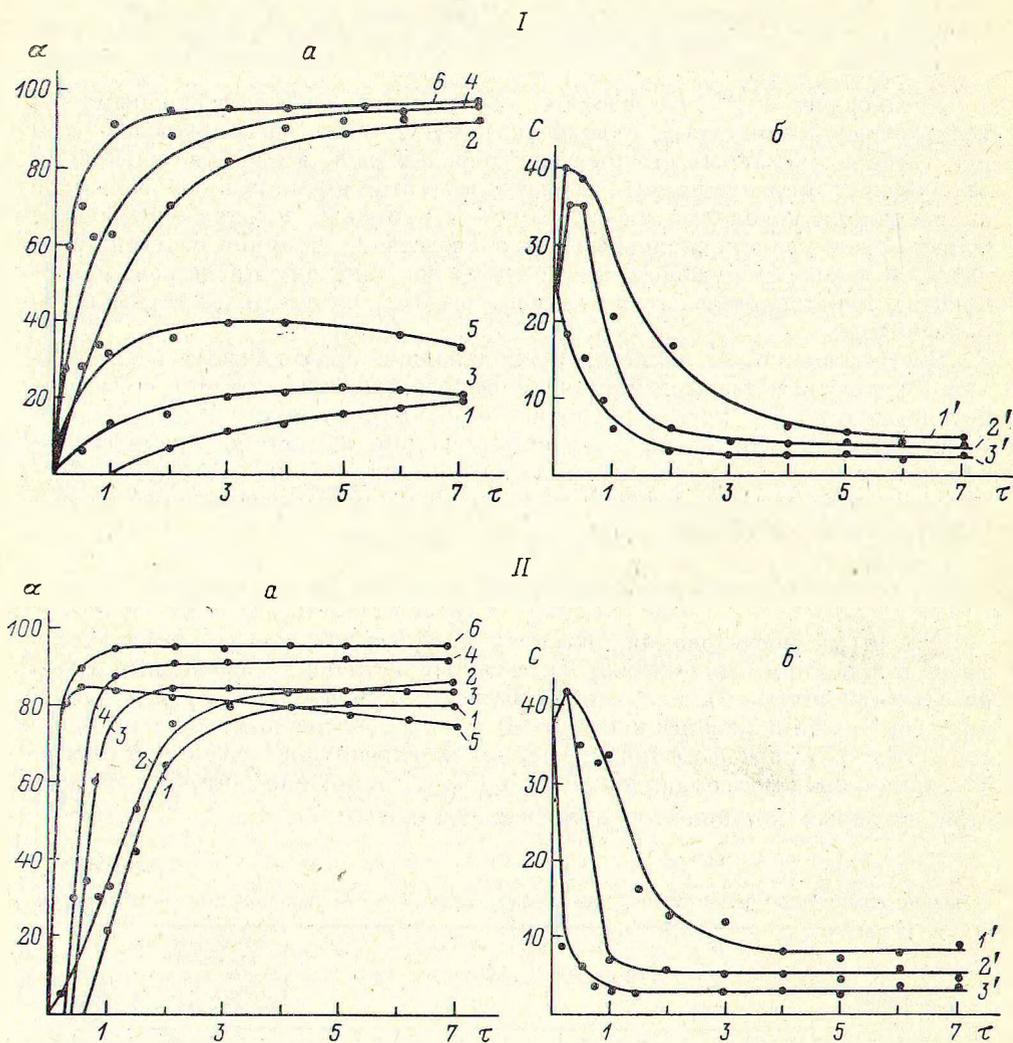


Рис. 1. Кинетические зависимости степени конверсии (а) в системах кремнегель 1— $\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{экстр}}$ (I) и кремнегель 2— $\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{экстр}}$ (II) и содержания $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в/р}}$ (б) при различных температурах.

α — степень конверсии (%), C — содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в/р}}$ (%), τ — время (ч).

α : 1, 3, 5 — $\alpha_{\text{кр}}$; 2, 4, 6 — $\alpha_{\text{в/р}}$.

Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1, 1', 2 — 200; 3, 4, 2' — 300; 5, 6, 3' — 400; то же для рис. 3, б.

компонента $\alpha_{\text{в/р}}$ (кривые 2, 4, 6) и изменения содержания $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в/р}}$ (рис. 1, I, б) в системе кремнегель 1—экстракционная фосфорная кислота в интервале температур 200—400 $^{\circ}$. Результаты химического анализа содержания $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в/р}}$ в продуктах взаимодействия во времени (анализировали пробы параллельно в условиях вынужденного гидролиза и растворением в воде) свидетельствуют о том, что в течение первого получаса происходит концентрирование фосфорной кислоты без заметной полимеризации. Далее протекает процесс взаимодействия кремнезем- и фосфорсодержащего ком-

понентов с образованием ортофосфата кремния. Очевидно, существенное различие в скоростях взаимодействия и кристаллизации. Так, например, термообработка исходной смеси при 400° в течение 3 ч (рис. 1, I, а, кривая б) приводит к практически полной конверсии исходных компонентов. Однако степень кристалличности продукта (рис. 1, I, а, кривая 5) не превышает 40 %, в то же время, согласно работе [4], в сопоставимых условиях для системы SiO_2 ч. д. а. — H_3PO_4 х. ч. — H_2O продукт полностью закристаллизован. Особенностью кремнегеля — отхода производства фторидов — является высокая влагоемкость. При частичной дегидратации кремнегеля, сопровождающейся удалением основной массы сорбированной воды, происходят агрегация частиц, т. е. их размер изменяется от 1—15 до 1—90 мкм, и концентрирование фторсодержащих примесей. Как видно из рис. 1, II, а, при взаимодействии частично дегидратированного кремнегеля с экстракционной фосфорной кислотой скорости процессов взаимодействия и кристаллизации выравниваются, при 400° наблюдается тенденция к уменьшению степени кристаллизации силикофосфата при увеличении продолжительности термообработки. Несмотря на различие в размере частиц (по-видимому, большинство из них является агрегатами первичных частиц) и химическом составе, скорости взаимодействия кремнегеля 1 и кремнегеля 2 с H_3PO_4 экстр. в исследованном интервале температур близки, существенно различны скорости кристаллизации фосфата кремния.

При сравнении степеней взаимодействия и кристаллизации в системах SiO_2 ч. д. а. — H_3PO_4 х. ч. — H_2O [4] и кремнегель 2 — H_3PO_4 экстр видно, что несколько интенсивнее эти процессы протекают в системе с дегидратированным кремнегелем. Характер кинетических кривых позволяет предположить протекание лимитирующих стадий взаимодействия и кристаллизации по закону самотормозящихся процессов. Одним из факторов, в большей мере определяющих кинетику гетерогенных процессов, является поверхность контакта реагирующих веществ, в частности, для исследуемых нами систем поверхность кремнезема, доступная молекулам фосфорной кислоты. Сопоставление размеров частиц и величин удельной поверхности (общей и внешней) аморфного диоксида кремния ч. д. а. и кремнегеля позволяет предположить, что различие в величине поверхности контакта для них не столь велико, причем в начальный период времени поверхность контакта у SiO_2 ч. д. а., вероятно, несколько выше, чем у кремнегеля.

Второй особенностью кремнегеля — отхода производства фторидов, — обусловленной его природой, является наличие в нем примесей фторидов, в данном случае — фторида алюминия. Так как осаждение геля диоксида кремния происходит в насыщенном растворе фторида алюминия, то последний может осаждаться не только на поверхности вторичных агрегатов диоксида кремния, но и внутри них, вероятно, в порах SiO_2 . Количество AlF_3 в кремнегеле составляет 3—7 % и определяется условиями его отмывки, а также возможностями фильтровального оборудования. Учитывая данную особенность, можно предположить, что фториды вносят определенный вклад в механизм и кинетику процессов, протекающих при термообработке силикофосфатных системы. Для подтверждения высказанного предположения изучали кинетику взаимодействия и кристаллизации в модельных системах: SiO_2 ч. д. а. — H_3PO_4 х. ч. — H_2O — PF_n (где P — NH_4^+ , Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+}); SiO_2 ч. д. а. — H_3PO_4 х. ч. — H_2O — H_2SiF_6 . Для исключения влияния сопутствующих факторов (градиента температуры, поверхности контакта) условия эксперимента были строго унифицированы. Как видно из рис. 2, а, при 200° скорость взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой выше в присутствии NH_4F и AlF_3 . Кинетические кривые процесса кристаллизации в присутствии фторидов изменяются во времени симбатно. При 300° (рис. 2, б) влияние фторидов (аммония, натрия, кальция, алюминия) на кинетику взаимодействия менее существенно, заметно уменьшение степени кристаллизации силикофосфата в присутствии фторида Ca, Na, Al при содержании последнего 1 % F от массы SiO_2 .

Как видно из рис. 3, а, влияние гексафторкремниевой кислоты на кристаллизацию силикофосфата еще более существенно, однако в данном случае имеет место дополнительное влияние воды, которая вводится с H_2SiF_6 . При введении H_2SiF_6 в количестве 22 % F от массы SiO_2 степени взаимодействия и кристаллизации сопоставимы с аналогичными характеристиками

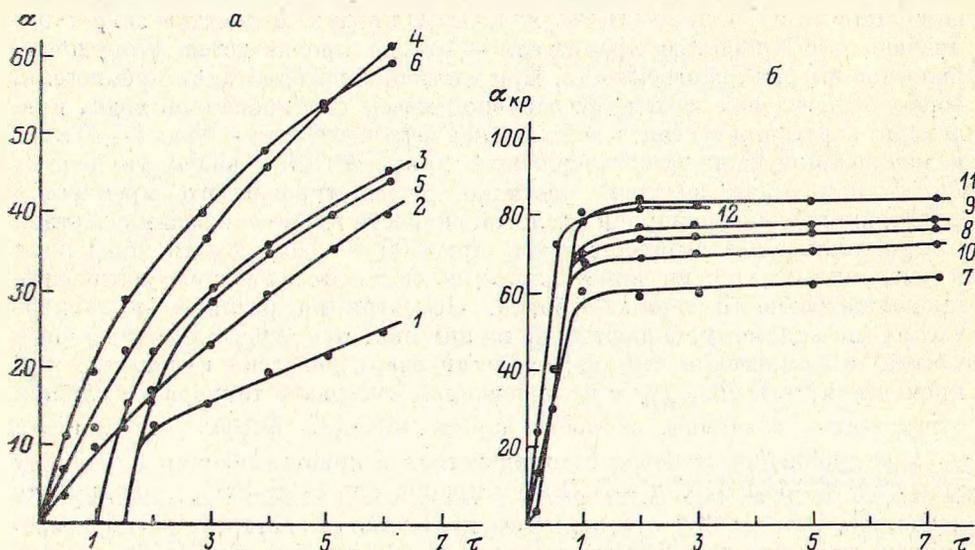


Рис. 2. Кинетические зависимости степени конверсии и степени кристаллизации фосфата кремния в системе SiO_2 ч. д. а.— H_3PO_4 х. ч.— H_2O в присутствии фторидов (3—8, 10—12) и без них (1, 2, 9).

α , $\alpha_{кр}$ — степень конверсии и степень кристаллизации (%), τ — время (ч).
 Фторид: 3, 4, 10, 12 — AlF_3 ; 5, 6, 11 — NH_4F ; 7 — CaF_2 , 8 — NaF .
 Содержание F (% от массы SiO_2): 3—8, 10, 11 — 1; 12 — 5.
 Температура ($^{\circ}C$): а — 200, б — 300.

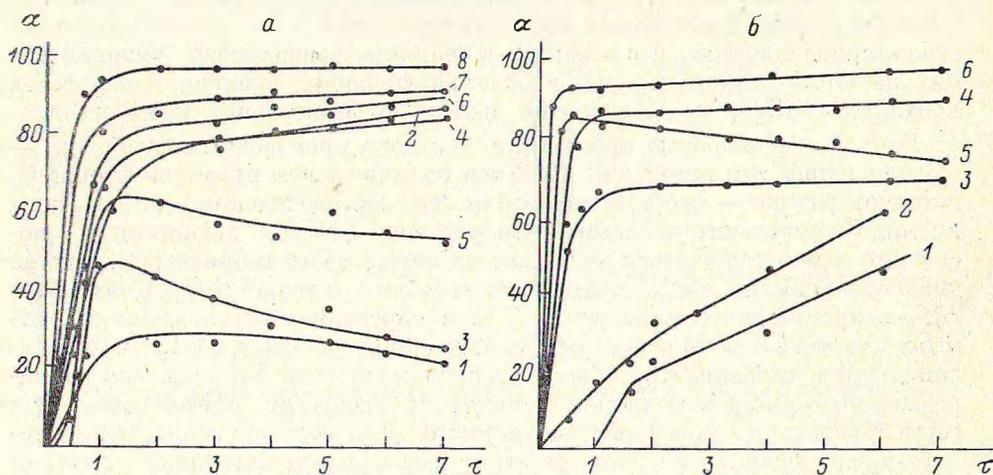


Рис. 3. Кинетические зависимости степеней конверсии α (%) в системе SiO_2 ч. д. а.— H_3PO_4 х. ч.— H_2O — H_2SiF_6 при 300° (а) и в системе SiO_2 ч. д. а.— AlF_3 — H_3PO_4 х. ч.— H_2O при различных температурах (б).

Количество добавляемой H_2SiF_6 (% F от массы SiO_2): 1, 2 — 22; 3, 4 — 5; 5, 6 — 1; 7, 8 — без H_2SiF_6 .

ками системы кремнегель 1— H_3PO_4 экстр. Учитывая, что используемый нами в качестве кремнеземсодержащего компонента кремнегель содержит в своем составе фторид алюминия, изучали кинетику процессов, протекающих при термообработке модельной системы SiO_2 ч. д. а.— H_3PO_4 х. ч.— AlF_3 — H_2O в интервале 200 — 400° . Как видно из рис. 3, б, при 300 —

400° степени превращения исходных компонентов и кристаллизации фосфата кремния близки аналогичным зависимостям, характерным для системы кремнегель 2—H₃PO_{4 экстр.}. При 400° установлено также уменьшение степени кристаллизации силикофосфата во времени (рис. 1, II, а, кривая 5 и рис. 3, б, кривая 5). При 200° скорость взаимодействия кремнегеля 2 с экстракционной фосфорной кислотой заметно выше, чем аналогичного процесса в модельной системе.

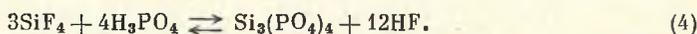
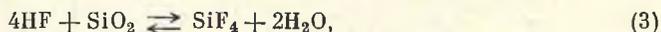
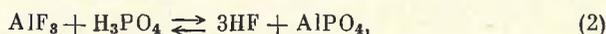
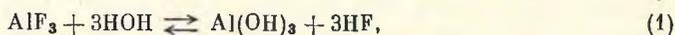
Для оценки кинетических констант процессов взаимодействия и кристаллизации выполнена математическая обработка экспериментальных данных. Наиболее удовлетворительно они описываются уравнением Дроздова—Ротиняна [9], за исключением начальных участков кинетических кривых 2, 4, 6, рис. 1, I и кинетических кривых 1, 2 рис. 3, б, которые обработаны по уравнению 1-го порядка. Результаты оценки эффективной или эмпирической энергии активации представлены в табл. 2. Для сравнения там же приведены данные расчета E_{акт} для системы SiO₂ ч. д. а.—H₃PO₄ х. ч.—H₂O, выполненные ранее [4].

ТАБЛИЦА 2

Результаты расчета эффективной энергии активации E (кДж/моль) процессов взаимодействия и кристаллизации, протекающих при нагревании силикофосфатных систем

| Температура (°C) | Кремнегель 1—H ₃ PO _{4 экстр.} | | | Кремнегель 2—H ₃ PO _{4 экстр.} | | SiO ₂ ч. д. а.—H ₃ PO ₄ х. ч. AlF ₃ —H ₂ O | | SiO ₂ ч. д. а.—H ₃ PO ₄ х. ч.—H ₂ O | |
|------------------|--|-----------------------------|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|---|---------------------|
| | E взаимодействия | | E _{крисст} | E взаимодействия | E _{крисст} | E взаимодействия | E _{крисст} | E взаимодействия | E _{крисст} |
| | уравнение 1-го порядка | уравнение Дроздова—Ротиняна | | | | | | | |
| 200 | 9.54 | 9.54 | 42.47 | 33.24 | 71.92 | 20.35 | 56.7 | 62.95 | 144.11 |
| 250 | — | — | — | — | — | — | — | 44.03 | 103.14 |
| 300 | 18.66 | 9.53 | 50.75 | 20.33 | 32.09 | 6.76 | 20.33 | 28.90 | 70.83 |
| 400 | 22.97 | 9.53 | 63.64 | 52.64 | 12.43 | 50.70 | 3.35 | 4.61 | 17.62 |

Полученные экспериментальные данные, а также результаты расчетов свидетельствуют о том, что при переходе от системы SiO₂ ч. д. а.—H₃PO₄ х. ч.—H₂O к более гидратированным и фторсодержащим силикофосфатным системам (кремнегель 1—H₃PO_{4 экстр.}, кремнегель 2—H₃PO_{4 экстр.}, SiO₂ ч. д. а.—H₃PO₄ х. ч.—H₂O—AlF₃) при 200° решающий вклад в кинетику взаимодействия вносят процессы дегидратации исходных компонентов и связанные с ними диффузионные процессы удаления воды. Положительное влияние фторидов проявляется здесь за счет их разложения и последующего взаимодействия с кремнезем- и фосфорсодержащими компонентами. Для систем с фторидом алюминия эти процессы можно представить в виде схемы



С повышением температуры до 300° кинетика взаимодействия в исследуемых системах лимитируется также диффузионными факторами, о чем свидетельствует величина эффективной энергии активации. Однако учитывая, что внешнедиффузионные процессы при данной температуре протекают более интенсивно, можно предположить переход лимитирующей стадии процесса взаимодействия во внутридиффузионную область. При

400° процессы дегидратации исходных компонентов и разложения фторидов протекают достаточно интенсивно и становятся сопоставимы со скоростью непосредственно взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой, о чем свидетельствует повышение значения энергии активации процесса взаимодействия.

Эффективная энергия активации для процесса кристаллизации в системе кремнегель 1— H_3PO_4 экстр с возрастанием температуры от 200 до 400° практически остается неизменной, а ее величина свидетельствует о преобладающем влиянии кинетических параметров на скорость кристаллизации продуктов взаимодействия. Вероятно, интенсивное удаление воды из системы и особенно с поверхности диоксида кремния позволяет интенсифицировать диффузионные процессы кристаллизации. Для остальных систем, в которых кремнеземсодержащий компонент менее гидратирован, характерна общая тенденция к снижению величины эффективной энергии активации с возрастанием температуры, что свидетельствует о переходе процесса кристаллизации силикофосфата из кинетической в диффузионную область.

Таким образом, установлено, что при использовании в качестве кремнеземсодержащего компонента кремнегеля — отхода производства фторида алюминия кинетика процессов взаимодействия и кристаллизации характеризуется своими особенностями — значительным влиянием влагоемкости кремнегеля на кинетику кристаллизации фосфата кремния, а также заметным положительным влиянием фторида алюминия на процесс взаимодействия в интервале 200—300° при использовании предварительно высушенного кремнегеля. В целом в изученном температурном интервале кинетика процессов взаимодействия и кристаллизации лимитируется диффузионными факторами.

Для интенсификации вышеуказанных процессов необходима предварительная частичная дегидратация исходных компонентов и обеспечение достаточно большой поверхности контакта частиц кремнегеля с фосфорной кислотой, что достижимо в сушильных агрегатах распыливающего типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. с. 1432033 СССР. Способ получения отвердителя жидкого стекла. — [2] А. с. 1162477 СССР. Способ получения ионообменного материала. — [3] Гладкова К. Ф. // *Агрохимия*. 1982. № 3. С. 133—141. — [4] Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Воробьев Н. И. и др. // *ЖПХ*. 1989. Т. 62, № 10. С. 2175—2179. — [5] Клячко-Гурвич А. Л. // *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*. 1961. № 10. С. 1885—1886. — [6] *ГОСТ 18307-78*. Белая сажа. Технические условия. — [7] Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический анализ. М.: Недра, 1974. 184 с. — [8] *Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов*. М.: Химия, 1975. С. 26. — [9] Ротинян А. А., Дроздов Б. В. // *ЖОХ*. 1949. Т. 19, № 10. С. 1843—1851.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию
18 февраля 1990 г.

УДК 546.185—325+546.226+542.934 : 661.634.2

© ЖПХ, № 2, 1991 г.

О ДВИЖУЩИХ СИЛАХ ПРОЦЕССА ОВОДНЕНИЯ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

И. Н. Бекасова, Р. Ю. Зинюк, Б. Д. Гуллер, М. А. Шапкин

Полугидратные процессы сернокислотной переработки природных фосфатов на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) в отечественной промышленности эксплуатируются [1] с двумя различными системами