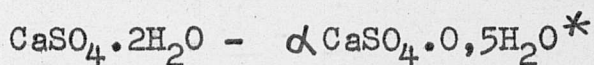


C3
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

INSTYTUT TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH

STUDIA NAD WPŁYWEM RÓŻNYCH CZYNNIKÓW NA RÓWNOWAGĘ



W ROZTWORACH KWASU FOSFOROWEGO

Praca na stopień naukowy d o k t o r a

wykonana przez mgr inż. Andrzeja MATYNIĘ

Promotor: Prof.inż. Jerzy S C H R O E D E R

- Wrocław, luty 1974 rok -

Nr 2493

S p i s t r e ś c i

	Strona
WSTĘP	1
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	4
1. Ekstrakcyjny kwas fosforowy	4
1.1. Otrzymywanie kwasu fosforowego	5
2. Krystalizacja CaSO_4 w procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego	10
2.1. Równowagi w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	11
2.2. Zarodkowanie siarczanu wapniowego	16
2.3. Wpływ przesycenia na przebieg krystalizacji	18
3. Równowaga dwuwodnian - α -półwodnian* w roztworach kwasu fosforowego	22
3.1. Metody wyznaczania warunków równowagi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*$	22
3.1.1. Wyznaczanie temperatur równowagowych na drodze termodynamicznej	24
3.2. Określenie granic równowagowych przemian dwuwodnianu i α -półwodnianu* przez pomiar wilgotności względnej nad roztworami kwasu fosforowego	26
3.3. Przejście dwuwodnian - α -półwodnian* w układzie: $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	28
3.4. Wpływ kwasu siarkowego	31
3.5. Wpływ zanieczyszczeń	34

3.6. Wpływ dodatków organicznych na warunki równowagi i krystalizację CaSO_4	37
II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	43
4. Cel pracy	43
5. Metodyka badawcza	44
5.1. Aparatura	48
5.2. Pomiar prężności pary wodnej	50
6. Prężność pary wodnej nad wodnymi roztworami kwasu fosforowego	54
7. Prężność pary wodnej nad układem $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 -$ $-\text{H}_2\text{O}$	55
7.1. Wyznaczanie prężności pary wodnej nad układami trójskładnikowymi	69
8. Równowaga dwuwodnian - α -półwodnian* w roztworach kwasu fosforowego i w mieszaninach kwasu fosfo- rowego z kwasem siarkowym	72
8.1. Metoda wyliczania temperatury równowagi dla układu $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	80
8.2. Porównanie wyników badań z danymi literaturowymi	82
9. Równowaga dwuwodnian - α -półwodnian* w roztworach ekstrakcyjnego kwasu fosforowego	85
9.1. Statystyczne planowanie doświadczeń	86
9.1.1. Obliczanie współczynników regresji	87
9.2. Temperatura równowagi przejścia gips - α -półwo- dzian* jako funkcja składu roztworu kwasu fosforowego	90
9.3. Analiza statystyczna równania regresji	93
9.3.1. Współczynniki regresji planowania 2^{6-2}	93
9.3.2. Wariancja funkcji odpowiedzi	93

9.3.3. Wariancja i kowariancja współczynników regresji	96
9.3.4. Ocena istotności współczynników regresji	97
9.3.5. Równanie regresji	98
9.3.6. Sprawdzenie hipotezy o adekwatności przedstawienia wyników badań wielomianem pierwszego stopnia	96
9.3.7. Równanie interpolacyjne	102
9.3.8. Omówienie analizy statystycznej równania regresji	103
10. Równowaga : osad siarczanów wapniowych - roztwór kwasu fosforowego	105
10.1. Oznaczanie wody krystalizacyjnej w siarczanie wapniowym	106
10.2. Wytrącanie siarczanu wapniowego z roztworów kwasu fosforowego	108
10.3. Równowaga osad - roztwór w układach wieloskładnikowych	112
10.3.1. Określenie przydatności równania interpolacyjnego do wyliczania temperatur równowagi w procesie wytrącania siarczanu wapniowego	116
10.3.2. Wpływ temperatury i bezwzględnej ilości P_2O_5 w roztworze kwasu fosforowego na warunki powstawania dwuwodzianu	117
10.3.3. Wpływ Sulfapolu 30 na wytrącanie siarczanu wapniowego	119
10.3.4. Wpływ ilości P_2O_5 na warunki powstawania dwuwodzianu przy stałej zawartości pozostałych składników w roztworze kwasu fosforowego	120

11. Wpływ niektórych połączeń organicznych na równowagę przejść fazowych dwuwodnian - α -pół- wodnian*	122
11.1. Badania kinetyczne	123
11.2. Stabilizacja dwuwodnianu w roztworze kwasu fosforowego dodatkiem substancji organicznych	126
11.3. Omówienie wyników	131
III. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI	132
IV. SPIS LITERATURY	142

Technologie związków fosforowych charakteryzował w ostatnich dziesięciu latach stały postęp i rozwój. Wdrażanie jednak nowo opracowanych procesów technologicznych odbywało się stosunkowo wolno; wyniki prac badawczych, ukończonych w początkach ubiegłego dziesięciolecia, były realizowane przez przemysł dopiero przy końcu tego okresu. Dotyczy to w głównej mierze technologii kwasu fosforowego. Wzrost zdolności produkcyjnej pojedynczych ciągów kwasu fosforowego był dość znaczny, jakkolwiek nie dorównywał osiągnięciom przemysłu amoniaku. Zdolność produkcyjna pojedynczych ciągów dla kwasu fosforowego otrzymywanego metodą mokrą zwiększyła się z 300 do 900 i więcej t/dobę P_2O_5 .

W budowie aparatury, szczególnie w samych instalacjach kwasu fosforowego i urządzeniach wyparnych, zastosowano ulepszone tworzywa konstrukcyjne, dzięki czemu zmniejszyła się korozja aparatury i ilość przestojów.

W chwili obecnej, główną ilość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego produkuje się metodą dwuwodnianową a ściślej mówiąc różnymi jej odmianami. Najczęściej spotykane instalacje przemysłowe posiadają wydajność 55 i 110 tys. t/rok P_2O_5 . Składają się one z układu wieloreaktorowego o objętości roboczej 400 - 800 m³ i filtru próżniowego o aktywnej powierzchni filtracyjnej 40 - 80 m². Proces prowadzi się w temperaturach 70-80°C z zastosowaniem wyparki adiabaticznej lub chłodzenia powietrzem. Produkt stanowi kwas o stężeniu 30 - 32 % P_2O_5 , który z reguły jest zateżniony do 40 - 50 % P_2O_5 .

Niewątpliwą wadą wszystkich odmian procesu dwuwodnianowego jest niskie stężenie produkowanego kwasu i wynikająca stąd konieczność jego zateżniania oraz stosunkowo wysoki stopień zanie-

-czyszczenia. Zwiększające się zapotrzebowanie na kwas związane zarówno ze wzrostem produkcji nawozów mineralnych jak i technicznych soli mineralnych powoduje konieczność intensyfikacji istniejących procesów. W pracach tych obserwuje się dwa główne kierunki - modyfikacje zmierzające do otrzymywania kwasu o większym stężeniu oraz obniżanie strat P_2O_5 pierwotnie zawartego w surowcu. Produkowanie bardziej stężonego kwasu wymaga opracowywania i stosowania nowych technologii, nowych schematów technologicznych, do których w pierwszym rzędzie należy zaliczyć różne rozwiązania oparte na pojedynczym reaktorze oraz metody kombinowane. Doskonalenie procesów prowadzonych w istniejących instalacjach wieloreaktorowych wymaga dobrego opanowania procesu i racjonalnego wykorzystania możliwości stosowanej aparatury.

Intensyfikacja już istniejących instalacji jest możliwa pod warunkiem znajomości fizykochemicznych podstaw procesów wytwarzania kwasu fosforowego. Rzeczą najważniejszą jest dokładne poznanie i rozpracowanie problemu krystalizacji siarczanu wapniowego, a co się z tym wiąże i filtracji siarczanu wapniowego, który to problem decyduje o wydajności całego procesu. Niemniej ważnym problemem wydaje się być zagadnienie równowag fazowych różnych postaci siarczanu wapniowego, który w zależności od warunków rozkładu i charakteru surowca tworzy osad o różnym stopniu uwodnienia. Znajomość równowag fazowych pozwala na takie prowadzenie procesu, aby siarczan wapniowy wytrącał się w żądanej odmianie krystalicznej i był stabilny przez cały czas trwania procesu.

Te i inne problemy związane z otrzymywaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego są przedmiotem wielu badań a ich całkowite

rozwiązanie pozwoli na lepsze i wydajniejsze prowadzenie procesów. Wiadomo bowiem, że otrzymywanie w ruchu ciągłym odpowiedniej jakości kryształów siarczanu wapniowego umożliwia łatwą i szybką filtrację, użycie minimalnej ilości wody do przemywania osadu na filtrze oraz bezawaryjną pracę filtra.

Niniejsza praca stanowi pewien etap badań nad intensyfikacją procesów wytwarzania kwasu fosforowego metodami ekstrakcyjnymi. Dotyczy ona badań nad warunkami równowagi dwuwodzian- α -półwodzian* w roztworach ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Ekstrakcyjny kwas fosforowy

Kwas fosforowy najczęściej otrzymuje się na drodze rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym z jednoczesnym wytrąceniem uwodnionego siarczanu wapniowego. Niekiedy rozkład prowadzi się kwasem azotowym lub solnym, jak również otrzymuje się kwas fosforowy na drodze elektrotermicznej. W USA wytwarza się dwa razy więcej H_3PO_4 metodą moką niżeli metodą elektrotermiczną, ale około 90 % kwasu przerabianego na nawozy pochodzi z metod mokrych. Nowo wybudowane instalacje pracują wyłącznie w oparciu o metody mokre.

Główne ilości wytwarzanego kwasu fosforowego zużywa się do produkcji nawozów sztucznych w wytwórniach podwójnego i potrójnego superfosfatu /kwas ponad 50 % P_2O_5 /, fosforanów amonowych /kwas około 40 % P_2O_5 / oraz nawozów ciekłych / kwas 70% P_2O_5 /. Ponadto kwas fosforowy używany jest do produkcji detergentów /tripoli i in./ jak również do innych celów technicznych/ oczyszczanie wody, oczyszczanie metali, środki spożywcze, farmaceutyczne i in./.

Wymagania odnośnie czystości kwasu są uwarunkowane jego przeznaczeniem; dla nawozów nawet dość znaczne ilości zanieczyszczeń nie odgrywają roli ale i tutaj występują pewne ograniczenia związane z rodzajem produkowanego nawozu /np. fosforany amonowe/ lub wymaganiami określonej technologii. Przemysł nawozowy zużywa głównie kwas o zawartości 54 % P_2O_5 lub tzw. kwas superfosforowy o zawartości 69-76 % P_2O_5 , który jest mieszaniną kwa-

-sów orto- i polifosforowych.

1.1. Otrzymywanie kwasu fosforowego

Produkcja kwasu fosforowego opiera się głównie na fosforytach, których skład waha się znacznie zależnie od pochodzenia.

Wydobyty surowiec poddaje się różnym zabiegom mechanicznym, jak mielenie, kalcynowanie, granulowanie itd. w zależności od wymagań stosowanej technologii.

Podczas rozkładu fosforytów kwasem siarkowym, powstający w wyniku reakcji siarczan wapniowy może występować w trzech postaciach: siarczan wapniowy dwuwodny-dwuwodzian zwany również gipsem $/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/$, siarczan wapniowy półwodny - tzw. α -półwodzian* $/\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*/$, oraz siarczan wapniowy bezwodny - anhydryt II $/\gamma\text{-CaSO}_4/$. W zależności od warunków prowadzenia procesu oraz wykryształizującego siarczanu wapniowego rozróżnia się dwa główne sposoby ekstrakcji kwasu fosforowego: dwuwodzianowy i półwodzianowy, przy potencjalnie istniejącym trzecim - anhydrytowym. Są stosowane ponadto tzw. metody kombinowane, powstałe przez połączenie wyżej wymienionych sposobów i tak dla przykładu proces półwodzianowo-dwuwodzianowy polega na tym, że w wyniku reakcji uzyskuje się kryształy α -półwodzianu*, które w następnym etapie /jeszcze w ługu macierzystym lub po filtracji/ przeprowadzane są w dwuwodzian. Istota każdego z tych sposobów polega na pełnym rozłożeniu fosforytu, rozdzieleniu otrzymanej pulpy i odmyciu kwasu fosforowego z osadu. Dla szybszego przeprowadzenia drugiej operacji istotne jest aby w procesie ekstrakcji siarczan

wapniowy wydzielił się w postaci dobrze filtrujących i łatwo myjących się kryształów. To gwarantuje wysoką wydajność aparatury filtrującej i otrzymanie H_3PO_4 o maksymalnym stężeniu /dla danego sposobu/ wskutek możliwości przemycia osadu niewielką ilością wody.

W ciągu ostatnich piętnastu lat opracowano wiele nowych metod produkcji kwasu fosforowego [1,2]. Najbardziej typowe z nich zamieszczone są w tabeli 1.

Tabela 1

Przegląd współczesnych metod produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Lp.	Proces	Stężenie H_3PO_4 % P_2O_5	Metoda
1	Dwuwodzianowy	30 - 32	Prayon, Dorr-Oliver, Fisons, Swenson, Saint Gobain, Girdler, Kellogg-Lopker
2	Półwodzianowo-dwuwodzianowy /bez filtracji pośredniej/	30 - 32	Typowe japońskie procesy Mitsubishi, Nissan, NKK
3	Półwodzianowo-dwuwodzianowy /z filtracją pośrednią/	43	Singmaster and Breyer, Dorr-Oliver "HYS"
4	Dwuwodzianowo-półwodzianowy	35	Prayon, Central Glass
5	Półwodzianowy	40 - 50	Fisons

Osiągane w praktyce wydajności 93 - 98 % P_2O_5 zależą przede wszystkim od rodzaju uzyskanych kryształów $CaSO_4$, czyli od ich sączalności i łatwości przemywania. Celem uzyskania ekonomicznego rozkładu fosforytów należy ustalić takie warunki reakcji i krystalizacji, które ograniczyłyby do minimum straty P_2O_5 zawartego w surowcu. Straty te spowodowane są niepełnym rozłożeniem fosforytu /zły przemiał, zbyt krótki czas rozkładu/, dużymi różnicami w wymiarach kryształów siarczanu wapniowego, utrudniającymi usunięcie i wymycie rozpuszczalnego P_2O_5 , jak również wbudowaniem i zatrzymaniem w siatce krystalicznej $CaSO_4$ pewnych ilości P_2O_5 . Straty te pogłębiają jeszcze zawarte w surowcu jony żelaza i glinu, które z kwasem fosforowym tworzą nierozpuszczalne fosforany $FePO_4$, $AlPO_4$ zatrzymywane po opuszczeniu reaktora na filtrze razem z osadem $CaSO_4$ lub też wypadają z roztworu w zbiornikach kwasu.

Rozkład surowca prowadzi się w ten sposób, że na fosforyt działa się nadmiarem kwasu fosforowego z niewielkim dodatkiem kwasu siarkowego. Bezpośrednie działanie kwasem siarkowym na fosforyt może spowodować blokowanie cząstek fosforytu warstewką gipsu, utrudniającą dalszą penetrację kwasu. Kinetyka procesu roztwarzania zależy od rodzaju surowca, jego stopnia rozdrobnienia, stężenia jonów wodorowych, temperatury reakcji. Na ogół uważa się, że 6 godzin wystarczy dla uzyskania 99 %-owej przemiany, w praktyce w procesie dwuwodnianowym stosuje się czas reakcji rzędu 8 godzin. Czas ten można znacznie skrócić stosując wyższe temperatury.

W reakcji głównej fosforanu wapniowego z kwasem siarkowym powstają w roztworze jony Ca^{+2} i PO_4^{-3} , przy czym Ca^{+2} wytrąca się następnie jako $CaSO_4 \cdot nH_2O$ na dowolnych stałych zarodkach.

Rozpuszczalność jonu wapniowego jest stosunkowo nieduża, skutkiem czego decyduje ona o szybkości rozkładu fosforytu. Zwiększenie stężenia kwasu siarkowego w roztworze zmniejsza rozpuszczalność jonu wapniowego, powstaje przesycenie przy powierzchni ziarna fosforytu oraz wytrącenie siarczanu wapniowego zanim jony zdążą przedyfundować i oddalić się od powierzchni ziarna. Wytrącają się wówczas drobne kryształy CaSO_4 , względnie powstaje warstewka blokująca nieprzereagowany fosforyt. W związku z tym szybkość rozkładu powinna być mniejsza od potencjalnej szybkości dyfuzji jonów Ca^{+2} . Warunki, w których następuje zablokowanie powierzchni ziarna fosforytu dadzą się przewidzieć, jeżeli znana jest rozpuszczalność CaSO_4 w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego /rozdział 2.2/.

Pozostałe reakcje przebiegają z ubocznymi składnikami fosforytu. I tak, HF wydzielający się podczas rozkładu tworzy z krzemionką kwas fluorokrzemowy H_2SiF_6 , przez co zmniejsza się korozja aparatury.

Na stopień wydzielenia fluoru wpływa korzystnie temperatura i stężenie zawiesiny. Żelazo i glin wpływają szkodliwie na końcowy produkt, gdyż tworzą, jak wspomniano, z kwasem fosforowym nierozpuszczalne fosforany, a ponadto mają tendencję do tworzenia roztworów przesyconych, trwałych przez wiele dni.

W przypadku obecności węglanów, wydzielający się dwutlenek węgla powoduje pienienie. Również obecność związków organicznych powoduje niekiedy pienienie a dodatkowo jeszcze nieprzyjemne zapachy. Daje się to usunąć na drodze wstępnej kalcynacji fosforytu.

Krystalizacja siarczanu wapniowego, a dokładniej jego filtracja, limituje zdolność przerobową danej instalacji. Jak wykazała praktyka przemysłowa postać i wymiary kryształów

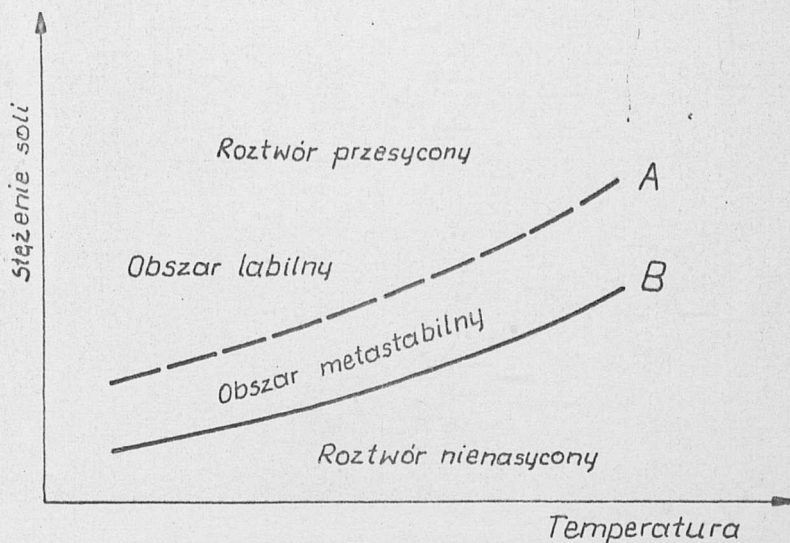
siarczanu wapniowego decydują bezpośrednio o:

- wielkości produkcji,
- zużyciu surowców,
- bezawaryjnej pracy instalacji, zwłaszcza filtra i urządzeń z nim współpracujących,
- stężeniu kwasu produkcyjnego,
- gęstości zawiesinowej pulpy,
- trudnościach w transporcie odpadowego siarczanu wapniowego /tzw. Fosfogipsu/ zawierającego nadmierne ilości wody fizycznej.

Jak wynika z powyższego, krystalizacja siarczanu wapniowego stanowi węzłowy problem produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Znajomość praw fizykochemicznych rządzących mechanizmem tworzenia kryształów CaSO_4 , ich wzrostem, jak również znajomość równowagowych przejść fazowych wodzianów CaSO_4 jest niezbędnym warunkiem prawidłowego prowadzenia procesu.

2. Krystalizacja CaSO_4 w procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Każdy proces krystalizacji [3] można podzielić na dwa etapy. Etap pierwszy to tworzenie zarodków krystalicznych. Wiadomo, że spontaniczne tworzenie zarodków może zachodzić tylko w roztworach przesyconych i to powyżej pewnej progowej wartości przesyconia, w tak zwanym obszarze labilnym /rys.1/. Natomiast wzrost kryształów /etap drugi procesu krystalizacji/ zachodzi w tzw. obszarze metastabilnym, zawartym między wartością progową dla zarodkowania /krzywa przesyconia A/ a wartością odpowiadającą roztworowi nasyconemu /krzywa nasycenia B/.



Rys.1. Schematyczny wykres rozpuszczalności
A - krzywa przesyconia
B - krzywa nasycenia

Z praktycznego punktu widzenia, istotna jest znajomość szybkości tworzenia zarodków. Decyduje ona bowiem o jakości wykrystalizowanego osadu. Stwierdzono, że powyżej progowej

wartości przesylenia częstość zarodkowania gwałtownie wzrasta, a wiadomo z kolei, że im ta częstość zarodkowania jest większa tym drobniejsze ziarno krystalizującego osadu. Dlatego też w praktyce przemysłowej często wymusza się zarodkowanie poniżej wartości progowej /w obszarze metastabilnym/ przez wprowadzenie do roztworu kryształów zaszczipiających. Częstość zarodkowania będzie w tym przypadku mała.

2.1. Równowagi w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [4]

Z krystalograficznego i termodynamicznego punktu widzenia istnieją następujące odmiany siarczanu wapniowego:

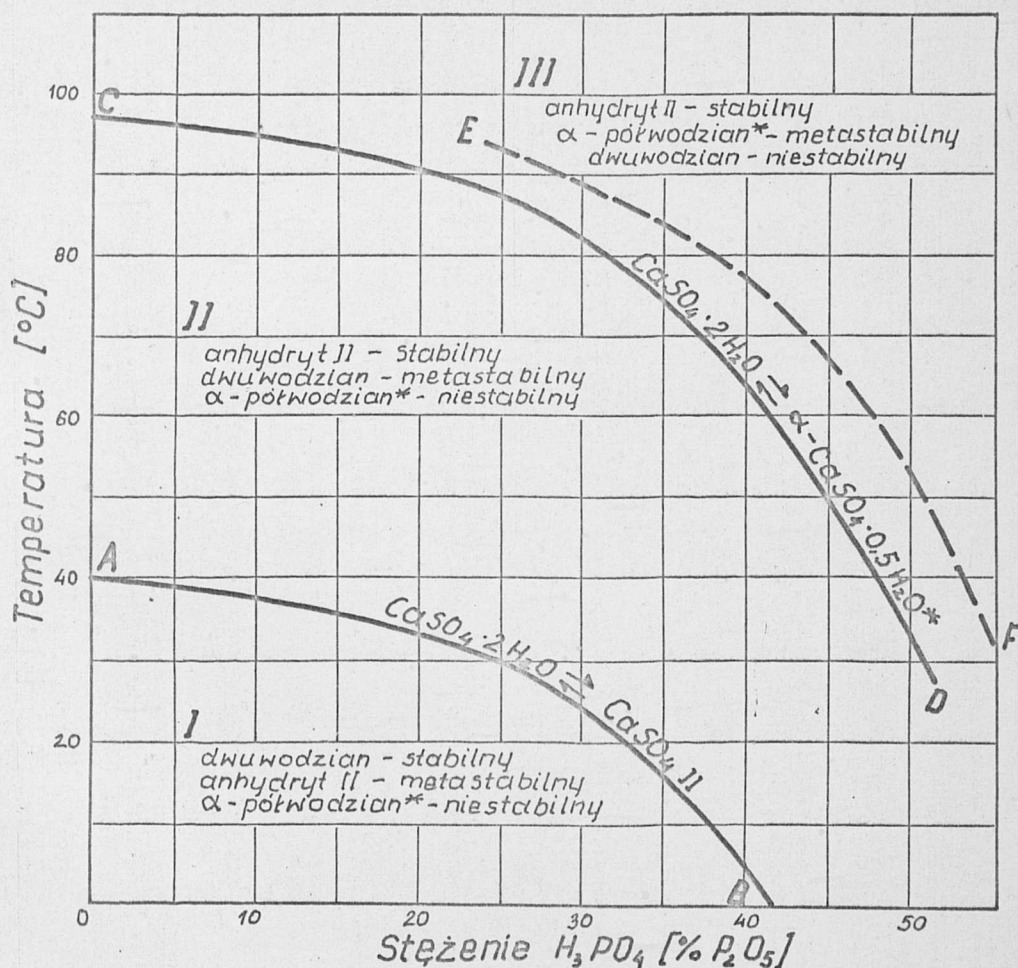
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	dwuwodzion /gips/
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-	półwodzion
CaSO_4	-	anhydryt

Półwodzion znany jest pod dwoma postaciami α i β . W produkcji kwasu fosforowego występuje odmiana α , charakteryzująca się różną od stechiometrii zawartością wody krystalizacyjnej / od 0 do $2/3$ mola na mol CaSO_4 /. Stwierdzono, że w technicznym kwasie fosforowym zawartość wody w wytrąconym półwodzianie jest większa od stechiometrii. W literaturze oznacza się go często jako α -półwodzion*.

Znane są cztery odmiany anhydrytu lecz w procesach otrzymywania kwasu fosforowego występuje tylko jedna, tzw. anhydryt II / γ - CaSO_4 /.

W badaniach nad układem $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ustalono, że powyżej pewnego obszaru wszystkie uwodnione odmiany siarczanu wapniowego są nietrwałe. Na rys.2 przedstawiono temperatury równowagi między poszczególnymi odmianami siarczanu wapniowego

dla różnych koncentracji kwasu fosforowego. Cytowany rysunek został sporządzony w oparciu o dane Dahlgrena [5] /linie równowagi/ i Sanfourche /wg A.V.Slack/.



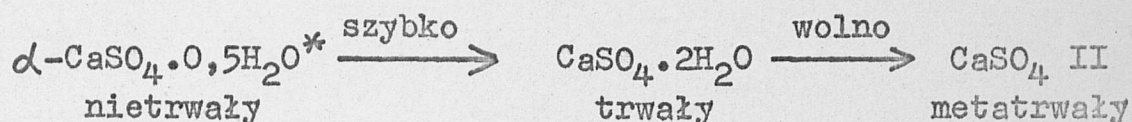
Rys.2. Równowaga w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

AB - krzywa równowagi między dwuwodzianem i anhydrytem: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \text{ II}$. W produkcji kwasu fosforowego nie ma ona praktycznego znaczenia.

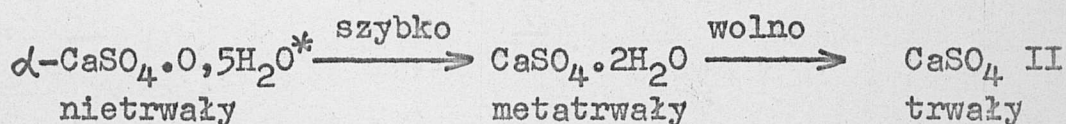
CD - krzywa równowagi metastabilnej między dwuwodzianem i α -półwodzianem*: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*$.

EF - krzywa Sanfourche / nie jest to krzywa równowagi/

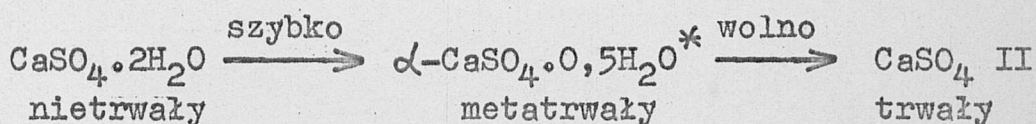
W obszarze poniżej krzywej AB odmianą trwałą jest dwuwodzian, anhydryt jest metastabilny a α -półwodzian* - niestabilny. W tym obszarze siarczan wapniowy wytrąca się jako dwuwodzian, znany jest jednak fakt, że w obecności wolnego kwasu siarkowego wytrąca się początkowo α -półwodzian* lecz szybko ulega rozkładowi:



W obszarze pomiędzy krzywymi AB i CD odmianą trwałą jest anhydryt II, dwuwodzian jest metastabilny a α -półwodzian* - niestabilny. W tym obszarze siarczan wapniowy wytrąca się pod postacią dwuwodzianu, mimo że odmianą trwałą jest anhydryt II. Kolejność przejść poszczególnych odmian przedstawia się następująco:



Powyżej krzywej CD siarczan wapniowy wytrąca się pod postacią α -półwodzianu* :

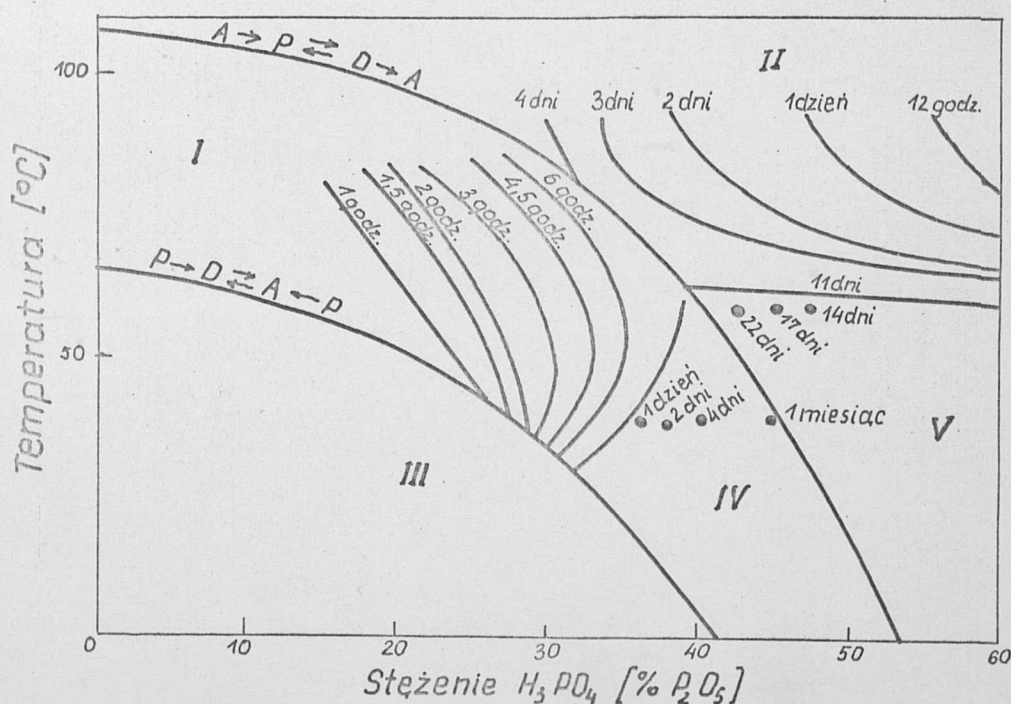


Krzywa EF, z rys.2, nie jest krzywą równowagi. W warunkach odpowiadających obszarowi nad tą krzywą przejście $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CaSO}_4 \text{ II}$ jest szybkie, wymagające paru godzin, podczas gdy poniżej - paru dni. Tak więc α -półwodzian* w swej najbardziej stabilnej postaci istnieje poniżej linii EF i sta-

-bilność ta wzrasta ze spadkiem temperatury.

Na rys. 2 brak jest krzywej odpowiadającej stabilnej równowadze przejścia α -półwodzian* -anhydryt II. Równowaga ta jest tylko hipotetyczną, bowiem wyliczona temperatura równowagi leży znacznie niżej punktu krzepnięcia roztworu, w którym takie przejście miałyby miejsce.

Przemiany form CaSO_4 o różnym stopniu uwodnienia przebiegają dwustopniowo; przez pierwsze stadium, zwane utajonym okresem przemiany, polegające na gromadzeniu zarodków stałej fazy wewnątrz kryształów i przez drugie stadium, zwane okresem właściwej przemiany, odpowiadające czasowi przejścia jednej formy w drugą. Na rys.3 podano izochrony rekrytalizacji α -półwodzianu* do gipsu /względnie do anhydrytu/ wyznaczone przez Taperową i Szulginę [6]. Krzywe równowagi dwuwodzian - α -półwodzian* i dwuwodzian - anhydryt II na tym rysunku są sporządzone na podstawie danych Taperowej [7, 8] .



Rys.3. Czas krystalizacji siarczanów wapniowych w kwasie fosforowym

Analiza powyższych danych wykazuje, że w stałej temperaturze szybkość przemiany α -półwodzianu* do dwuwodzianu jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia P_2O_5 .

Szybkość przejścia α -półwodzianu* do anhydrytu jest znaczna tylko przy wysokich stężeniach P_2O_5 i wyższych temperaturach.

Warunki powstawania poszczególnych form $CaSO_4$ w metodach otrzymywania kwasu fosforowego muszą być ściśle przestrzegane, bowiem obecność niedużych ilości innych wodoranów siarczanu wapniowego przyspiesza rekrytalizację danej formy [9] i utrudnia znacznie prowadzenie procesu, zwłaszcza filtracji i przemawiania osadu. Obecność α -półwodzianu* w procesie dwuwodzianowym powoduje, wskutek uwadniania się tego α -półwodzianu* do gipsu, kamienia^{nie} osadu na filtrze, sztywnienie płócien filtracyjnych i zatykanie rurociągów.

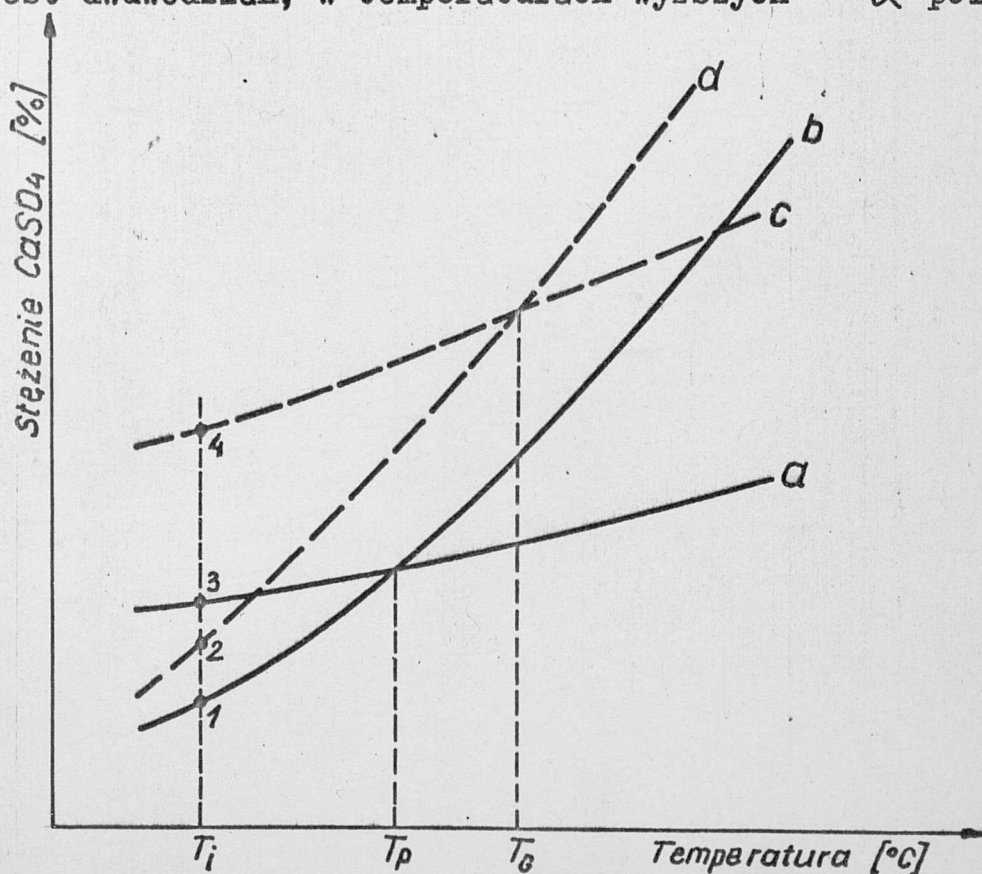
Występowanie natomiast dwuwodzianu w procesach półwodzianowych i anhydrytowych jest niebezpieczne ze względu na zmniejszenie stabilności kryształów, zapoczątkowanie reakcji uwadniania i w konsekwencji doprowadza do opisanych wyżej zaburzeń w procesie.

W praktyce, problem stabilności kryształów siarczanu wapniowego o różnym stopniu uwodnienia jest bardzo komplikowany obecnością w układzie reakcyjnym kwasu siarkowego i innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Zagadnienie to zostanie szerzej omówione w następnych rozdziałach.

2.2. Zarodkowanie siarczanu wapniowego

Jak wynika z analizy rysunku 2, wszystkie dwu- i półwodnianowe procesy otrzymywania kwasu fosforowego prowadzone są w warunkach, w których stabilny jest tylko anhydryt. Mimo to jednak kryształami faktycznie wytrącającymi się są α -półwodzian* i dwuwodzian.

Na rysunku 4 przedstawiono krzywe rozpuszczalności dwuwodzianu i α -półwodzianu* w zależności od temperatury dla stałego stężenia P_2O_5 . Naniesiono również krzywe przedstawiające przesycenie niezbędne dla zarodkowania obu odmian. Krzywe rozpuszczalności przecinają się w temperaturze równowagi T_p /temperatura przejścia/. W temperaturach niższych od T_p stabilniejszy jest dwuwodzian, w temperaturach wyższych - α -półwodzian*.



Rys.4. Schematyczny diagram rozpuszczalnościami zarodkowania siarczanu wapniowego w kwasie fosforowym

Wybierając dowolną temperaturę T_1 i podwyższając zawartość CaSO_4 w badanym układzie obserwuje się:

- do punktu 1 - wzrost stężenia CaSO_4 w roztworze aż do osiągnięcia linii rozpuszczalności dwuwodzianu/linia b/,
obszar 1 - 2- wzrost kryształów dwuwodzianu, jeśli są obecne w układzie,
obszar 2 - 3- zarodkowanie dwuwodzianu / po przekroczeniu krzywej d - wartości progowe dla zarodkowania dwuwodzianu/ i wzrost kryształów dwuwodzianu,
obszar 3 - 4- wzrost kryształów dwuwodzianu i α -półwodzianu* /jeżeli α -półwodzian* jest obecny w układzie/ po przekroczeniu linii a odpowiadającej rozpuszczalności α -półwodzianu*,
powyżej punktu 4 - zarodkowanie α -półwodzianu*, po przekroczeniu wartości progowej dla jego zarodkowania -
- linia c.

Jeżeli stężenie jonów SO_4^{-2} będzie wyższe niż w punkcie 4 /rys.4/ to już w temperaturze T_1 , jak widać z rysunku - dużo niższej od temperatury równowagowej T_p , pojawiają się zarodki α -półwodzianu*. Potwierdziły to już badania Taperowej [6]. Przypadkowa obecność zarodka α -półwodzianu* powoduje wzrost kryształów α -półwodzianu* już po przekroczeniu stężenia jonów SO_4^{-2} odpowiadającego punktowi 3. Dlatego też, prowadząc proces dwuwodzianowy należy zachować temperaturę i stężenie jonu siarczanowego w obszarze zmienności ograniczonym punktami 1 - 3 - T_p/a właściwe dla bezpieczeństwa pracy procesu czysto dwuwodzianowego - wokół punktu 2/.

Jak można zauważyć z rysunku 4, proces dwuwodnianowy można prowadzić również w nieco szerszym obszarze zmienności, nawet w temperaturach wyższych od T_p , a mianowicie w obszarze 1 - 4 - T_G , celem uzyskania możliwie wysokich stężeń P_2O_5 . I tak rzeczywiście prowadzi się proces dwuwodnianowy, ale o jego optymalnym przebiegu decyduje wówczas regulacja parametrów tak dokładna, że nie dopuści się do sytuacji, w której powstaną zarodki α -półwodzianu* /tzn. nie dopuści się do przekroczenia linii c/. Temperaturą graniczną jest wówczas temperatura T_G odpowiadająca przecięciu się krzywych zarodkowania. Jest to także najniższa teoretycznie temperatura dla procesu półwodzianowego /obszar na prawo od T_G , ograniczony liniami c i d/. W praktyce jednak, po obu stronach granicznej temperatury T_G istnieje obszar równoczesnej krystalizacji obu odmian $CaSO_4$.

Omawiany tu rys.4 można sporządzić w oparciu o dane Sanfourche'a nanosząc punkty T_G dla poszczególnych stężeń kwasu fosforowego. Przebieg linii d dla różnych stężeń można oszacować na podstawie wyznaczonych przez Taperową [8] krzywych rozpuszczalności dwuwodzianu i α -półwodzianu* przy założeniu, że przebieg krzywych rozpuszczalności i zarodkowania jest równoległy.

2.3. Wpływ przesylenia na przebieg krystalizacji

Jak przedstawiono powyżej, obok temperatury i stężenia P_2O_5 , bardzo istotnym czynnikiem dla prawidłowego przebiegu krystalizacji siarczanu wapniowego jest stężenie jonów Ca^{+2} i SO_4^{-2} w roztworze i stopień ich przesylenia. Osad o dobrych własnościach filtracyjnych otrzymuje się z roztworów o nie-

-wielkim przesyceniu i podwyższonej rozpuszczalności CaSO_4 , tj. przy ograniczonej szybkości zarodkowania i korzystnych warunkach dla wzrostu kryształów. Obniżenie stopnia przesycenia w praktyce przemysłowej uzyskuje się przede wszystkim przez zastosowanie cyrkulacji pulpy reakcyjnej. Ma to na celu zaszczipianie układu dobrze wykształconymi kryształami CaSO_4 w warunkach poniżej krzywej przesycenia. Ważne jest również utrzymanie właściwego stężenia jonów SO_4^{-2} w pulpie reakcyjnej i odpowiednie wymieszanie jej. Uzyskuje się przez to warunki sprzyjające dyfuzji jonów Ca^{+2} z powierzchni ziarna fosforytu do fazy ciekłej i likwidację lokalnych przesyczeń roztworu.

Optymalne stężenie jonów wapniowych w roztworze w procesie dwuwodnianowym waha się w granicach 0,2 - 0,75 % CaO . Wielkości te w metodach półwodnianowych i anhydrytowych są niższe, zgodnie z niższą rozpuszczalnością tych siarczanów w kwasie fosforowym.

Wiadomo, że szybkość wzrostu kryształu jest proporcjonalna do przesycenia. Możliwość pracy przy wysokim przesyceniu jest jednak ograniczona przez tzw. blokowanie reakcji. Zależnie od stężenia jonów SO_4^{-2} , w pewnej odległości od powierzchni ziarna, niektóre procesy zarodkowania mogą zachodzić w obrębie strefy dyfuzyjnej. Ze wzrostem stężenia SO_4^{-2} strefa ta przesuwa się, zamykając powierzchnie ziarna, aż do zarodkowania i wzrostu kryształów na jego powierzchni. Warstewka utworzonego siarczanu wapniowego ogranicza penetrację jonów wodorowych do środka ziarn rudy i hamuje proces ich rozpuszczania. Wystąpi wtedy hamowanie reakcji, a ilość nieprzereagowanego surowca i wolnego kwasu siarkowego w roztworze będzie wzrastała w miarę dodawania

reagentów. Celem wyeliminowania tego zjawiska kwas siarkowy podawany jest do procesu w niewielkim nadmiarze, w postaci ok. 56 %-wego wodnego roztworu, przy intensywnym mieszaniu zawiesiny dla równomiernego rozkładu stężeń jonów SO_4^{-2} w pulpie reakcyjnej.

Ponadto stężenie jonów SO_4^{-2} w mieszaninie reakcyjnej wpływa w decydujący sposób na inne jeszcze zjawiska. I tak:

1. Wolny kwas siarkowy /lub nadmiar ilości CaO w porównaniu z ilością związaną w CaSO_4 / obniża rozpuszczalność siarczanu wapniowego w roztworze, co w konsekwencji powoduje, że kryształy siarczanu wapniowego są drobne i posiadają kształt igieł o niezadawalających własnościach filtracyjnych [10, 11].
2. Zbyt niskie stężenie H_2SO_4 jest niebezpieczne ze względu na krystalizację $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /fosforanów jednosodowych, fluorofosforanów/, albo też prowadzi do gwałtownego spadku wielkości kryształów dwuwodzianu /przy 3% zawartości CaO / [12, 13]
3. Wysoka zawartość H_2SO_4 w układzie reakcyjnym dla procesów dwuwodzianowych jest niepożądana ze względu na zmniejszenie zakresu stabilności dwuwodzianu na korzyść anhydrytu [14]. Szczegółowe badania wykazały, że ze wzrostem stosunku molarnego $\text{CaO}/\text{SO}_4^{-2}$ przesuwa się pole stabilności dwuwodzianu i stwarza możliwość krystalizacji dwuwodzianu w temperaturze powyżej 85°C przy stężeniu kwasu fosforowego ponad 33 % P_2O_5 [15]. Wpływ kwasu siarkowego na położenie krzywych równowagi poszczególnych form siarczanu wapniowego jest bardzo znaczny /rozdz.3.4/.

Różny charakter działania kwasu siarkowego na wymienione tu zjawiska, występujące w pewnej sprzeczności ze sobą, powoduje w procesie ekstrakcyjnym konieczność stosowania małej tolerancji wahań stężenia jonów SO_4^{-2} . Optymalny zakres stężenia H_2SO_4 dla metody dwuwodzianowej zawiera się w granicach 1 - 4 %.

3. Równowaga dwuwodzian - α -półwodzian* w roztworach kwasu fosforowego

Jak wspomniano uprzednio, duże znaczenie praktyczne - zarówno dla poprawnego prowadzenia procesów ekstrakcyjnych jak i dla projektowania instalacji - ma znajomość równowag oraz przejść między wodzianami siarczanu wapniowego. Istotną, z punktu widzenia przemysłowego, jest metastabilna równowaga dwuwodzian - α -półwodzian*, gdyż właśnie ona określa obszar egzystencji procesów dwuwodzianowych i półwodzianowych.

Temperatura równowagowego przejścia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*$ zależy od wielu czynników. I tak ze wzrostem stężenia kwasu fosforowego, temperatura ta obniża się. Obecność kwasu siarkowego w kwasie fosforowym powoduje dalsze obniżanie się tej temperatury. Ponadto zawartość szeregu związków nieorganicznych /zanieczyszczenia przechodzące z surowca do kwasu/ jak również obecność dodatków /np. związki powierzchniowo czynne/ w kwasie fosforowym powodują dalsze przesunięcia metastabilnych równowag a kierunek tych przesunięć może być różny.

3.1. Metody wyznaczania warunków równowagi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*$

Doświadczalne wyznaczenie temperatury równowagi przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian* w roztworach kwasu fosforowego jest bardzo uciążliwe i otrzymuje się przy tym wyniki mało dokładne. Metody wyznaczania tej temperatury są różnorodne. Dla przykładu, Taperowa [7, 8] określa ją z pomiarów rozpuszczalności gipsu i α -półwodzianu* w roztworach czystego kwasu

fosforowego a Gilbert [16] - z badań osadu uwodnionych siarczanów wapniowych, będących w stanie równowagi z roztworem kwasu fosforowego /lub mieszaninami z H_2SO_4 / w danej temperaturze. Odpowiednie ilości gipsu lub gipsu z α -półwodzianem* w roztworze kwasu, umieszczone były przez okres przynajmniej jednego tygodnia w stałej temperaturze, a następnie poddawane były analizie mikroskopowej. Stąd Gilbert twierdzi, że temperatura roztworu /w stanie równowagi osad - roztwór / może być uważana jako temperatura równowagi /punkt przejścia/.

Ikeno [17] wyznaczał temperaturę przejścia w następujący sposób. Odpowiednie ilości $CaCO_3$ lub $Ca_3/PO_4/2$ były wprowadzane do mieszanin kwasów fosforowego i siarkowego w określonej temperaturze. Roztwór intensywnie mieszano i pobierano kolejne próbki osadu. Badania te, prowadzono "z obu stron" krzywej równowagi przejścia gips - α -półwodzian*. W zależności od ilości wody w osadzie siarczanów /systematyczny wzrost lub spadek z upływem czasu/ sądzono o położeniu badanego punktu.

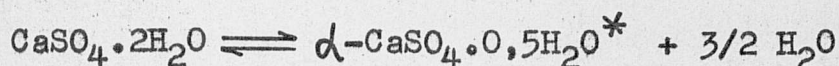
Z przytoczonych tu przykładów wyznaczania temperatury przejścia, sądzić można o decydującym wpływie czasu na ustalenie się stanu równowagi. Ponieważ czas potrzebny do ustalenia się stanu równowagi jest bardzo długi, precyzyjne wyznaczenie punktu równowagowego przejścia gips - α -półwodzian* jest trudne i tym trudniejsze im bardziej złożony jest układ badany /duża ilość długotrwałych doświadczeń/.

Istnieje metoda, zaproponowana przez Dahlgrena [5, 18], opierająca się na temperaturowej zależności zmian potencjału termodynamicznego dla wszystkich, prawdziwych i hipotetycznych reakcji między $CaSO_4$ i H_2O , pozwalająca szybko i dokładnie wyznaczyć temperatury równowagi między poszczególnymi wodzianami siarczanu

wapniowego.

3.1.1. Wyznaczanie temperatur równowagowych na drodze termodynamicznej

Dla reakcji odwracalnej:



termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności dla gipsu ma postać:

$$L_g = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{SO}_4^{-2}} / a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad /1/$$

a dla α -półwodzianu*:

$$L_p = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{SO}_4^{-2}} / a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad /2/$$

gdzie: $[\]$ - stężenia jonów Ca^{+2} i SO_4^{-2} ,

$\gamma_{\text{Ca}^{+2}}, \gamma_{\text{SO}_4^{-2}}$ - współczynniki aktywności jonów Ca^{+2} i SO_4^{-2} ,

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ - aktywność wody

W punkcie przejścia między stałymi fazami stężenia jonów i współczynniki aktywności są sobie równe, można więc podzielić równanie /1/ przez /2/ :

$$K = \frac{L_g}{L_p} = / a_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2} \quad /3/$$

Jak wynika z powyższego równania, wyznaczenie punktu przejścia gips - α -półwodzian* jest możliwe przez określenie aktywności wody w roztworze kwasu fosforowego w stanie równowagi w danej temperaturze, pod warunkiem, że stała równowagi K może być oszacowana liczbowo. Stała równowagi K jest tylko funkcją temperatury. Według Kelley'a [19] zmiana entalpii reakcji odwadniania dwuwodzianu do α -półwodzianu* w roztworach wodnych

jest funkcją temperatury:

$$\Delta H^0 = - 856 + 22,14 T - 0,0185 T^2 \quad /4/$$

Natomiast zmiana potencjału termodynamicznego przedstawia się zależnością:

$$\Delta G^0 = - 856 - 50,99 T \log T + 0,0185 T^2 + 126,41 T \quad /5/$$

gdzie:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

Przez porównanie równań /3/ i /5/ uzyskuje się zależność:

$$Y = \ln \left[\frac{a_{H_2O}}{K^{2/3}} \right]_T \quad /6/$$

gdzie:

a_{H_2O} - aktywność wody w badanym roztworze,

K - stała równowagi wyliczona z równania /5/

Dodatnie wartości Y wskazują, że metastabilną formą siarczanu wapniowego jest gips, dla Y ujemnego metastabilny jest α -półwodzian*, $Y = 0$ odpowiada temperaturze przejścia. Wykreślając zależność Y od temperatury znajduje się temperaturę przejścia dla wartości $Y = 0$.

Słuszność takiego sposobu postępowania została potwierdzona doświadczalnie przez Gilberta [16]. Zgodność temperatur przejścia wyznaczonych na drodze termodynamicznej z wartościami uzyskanymi eksperymentalnie /z analizy mikroskopowej osadu uwodnionych siarczanów wapniowych w stanie równowagi / jest bardzo dobra.

3.2. Określenie granic równowagowych przemian dwuwodzianu i α -półwodzianu* przez pomiar wilgotności względnej nad roztworami kwasu fosforowego

Opisana w powyższym rozdziale metoda wyznaczania temperatur równowagi dla przejścia gips - α -półwodzian* opiera się na zasadzie pomiaru aktywności wody w badanych roztworach kwasu fosforowego, którą to wartość znajduje się zwykle ze zmierzonych prężności pary wodnej nad tymi roztworami. Wobec tego, temperatura przejścia gips - α -półwodzian* jest pewną funkcją prężności pary wodnej. Z kolei wiadomo, że stopień nasycenia powietrza /lub gazu/ parą wodną charakteryzuje wilgotność względna W, czyli wyrażony w procentach stosunek ciśnienia pary wodnej do ciśnienia pary wodnej nasyconej w tej samej temperaturze /inaczej: $W = a_{H_2O} \cdot 100 \%$).

Wilgotność względną można łatwo mierzyć przy pomocy odpowiednich przyrządów /higrometry, psychrometry itp./.

Autorzy amerykańskiego patentu [20] ujęli matematycznie zależność wilgotności względnej i temperatury przejścia gips - α -półwodzian* formułując następujące równanie:

$$W = 61,78 - 29,76 \cdot 10^{-2} t + 53,38 \cdot 10^{-4} t^2 \quad /7/$$

gdzie:

W - wilgotność względna [%],

t - temperatura [°C].

Równanie to jest słuszne, jak podają autorzy, dla roztworów kwasu fosforowego zawierających od 26 do 40 % P_2O_5 i od 1 do 5 % H_2SO_4 .

Wartości równowagowe wilgotności względnej zostały wyznaczone z pomiarów wilgotności nad mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym będących w stanie równowagi z osadem siarczanów. Punkt przejścia określano analogicznie jak w cytowanej już pracy Gilberta [16].

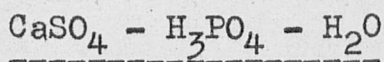
Uzyskana na tej drodze zależność wilgotności względnej od temperatury ma służyć, według autorów patentu, do kontroli procesu otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Jeżeli zmierzone wilgotności względne nad pulpą reakcyjną są wyższe od wartości wyliczonych z równania /7/, dla znanych temperatur panujących w reaktorze, to wytrącającą się fazą stałą jest dwuwodzian. Jeżeli natomiast zmierzone wilgotności są niższe od wartości wyliczonych - to mamy do czynienia w układzie reakcyjnym z α -półwodzianem*. W wypadku, gdy wartości mierzone i wyliczone są sobie równe /lub zbliżone znacznie do siebie/ w pulpie reakcyjnej występują razem oba wodziany siarczanu wapniowego. Kontrola procesu polega na utrzymaniu takiej wilgotności względnej nad pulpą reakcyjną, aby siarczan wapniowy wytrącał się w żądanej odmianie krystalicznej. Uzyskuje się to bądź przez oziębianie lub ogrzewanie zawiesiny reakcyjnej, bądź przez zmianę stężenia kwasu siarkowego podawanego do reaktora /rozcieńczanie lub zateżnienie/. Operacje te mogą być sterowane przez obsługę reaktora na podstawie odczytu z przyrządu pomiarowego lub też automatycznie przez sprzężenie czujnika przyrządu pomiarowego, odpowiednio zaprogramowanego, z urządzeniami reaktora.

Wyżej opisany sposób wyznaczania i kontroli warunków równowagi między dwuwodzianem i α -półwodzianem* w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego jest niewątpliwie bardzo atrakcyjny,

choćby tylko dlatego, że omija kłopotliwą i długotrwałą analitykę procesu /rejestracja stężeń P_2O_5 i H_2SO_4 w pulpie/ i umożliwia szybką korekcję warunków prowadzenia procesu w momencie nieprzewidzianych zaburzeń czy awarii.

Nasuwają się jednak pewne wątpliwości i zastrzeżenia co do szerokich zastosowań praktycznych tego sposobu a w szczególności cytowanego równania /7/. Jest rzeczą oczywistą, że kontrola warunków równowagi dwuwodnian - α -półwodnian* przez rejestrację wilgotności względnej jest możliwa tylko w procesach jednoreaktorowych. Innym problemem jest samo równanie /7/, czyli wyznaczona funkcja wilgotności względnej od temperatury służąca jako wzorzec warunków równowagi. Autorzy tego równania podając zakres jego stosowalności, ograniczają się do stężeń P_2O_5 i H_2SO_4 , a pomijają zupełnie obecność w układzie reakcyjnym innych związków /zanieczyszczeń/, których ilość i oddziaływanie na warunki równowagi jest nie do pominięcia /rozd.3.5/. Dla danego surowca fosforowego, przy założeniu stałości składu produkowanego kwasu fosforowego, równanie /7/ może okazać się adekwatne. Autorzy patentu w podanych przykładach, nie precyzują jednak o jaki surowiec chodzi jak również nie podają składu produkowanego kwasu.

3.3. Przejście dwuwodnian - α -półwodnian* w układzie



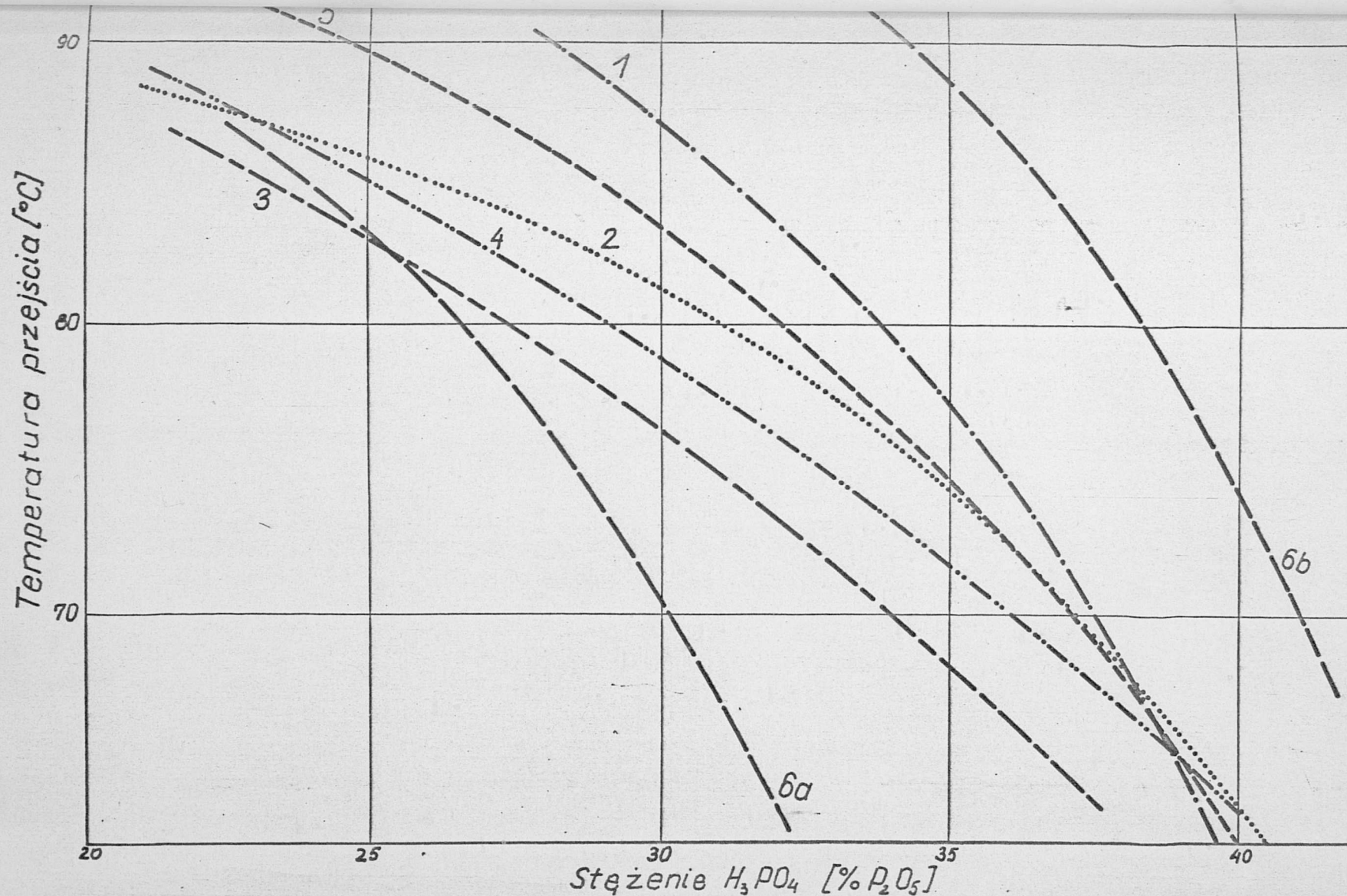
Studiując dane literaturowe poświęcone badaniom nad równowagą przejścia dwuwodnian - α -półwodnian* dochodzi się do wniosku, że dane te w sposób mało precyzyjny określają punkt równowagowy. Nawet w układzie prostym: $CaSO_4 - H_2O$

rozbieżności między danymi są znaczne. Dla przykładu, Taperowa [7,8] podaje temperaturę przejścia równą 107°C , Kelley [19] - 97°C , van't Hoff [21] - 107°C , Turcew [22] - 82°C , Korolkow [23] - $102 - 105^{\circ}\text{C}$, Murakami [24] i Ikeno [17] - 100°C , Toriumi [25] - 98°C , Zdanowski [26] - 108°C .

W badaniach nad układem $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ otrzymano [5, 7, 8, 17, 18, 24, 26, 27] również nieporównywalne ze sobą wartości. Na rysunku 5 przedstawiono krzywe równowagi w zależności od stężenia P_2O_5 i temperatury.

Jak widać na rysunku 5, rozbieżności między krzywymi wyznaczonymi przez różnych autorów nie pozwalają na jednoznaczne określenia temperatury przejścia dwuwodzianu i α -półwodzianu*. Krzywe równowagi 6a i 6b zostały wyznaczone w warunkach przemysłowych przez Dorr - Oliver /wg Gilberta [16]/. Obejmują one obszar istnienia równowagi gips - α -półwodzian* w zależności nie tylko od stężenia P_2O_5 ale od wolnego kwasu siarkowego, szeregu zanieczyszczeń zawartych w rozkładanym surowcu itp. Cytowane tu krzywe równowagi dla układu $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mieszczą się w zasadzie w tym obszarze ale praktyczne skorzystanie z tych danych jest problematyczne.

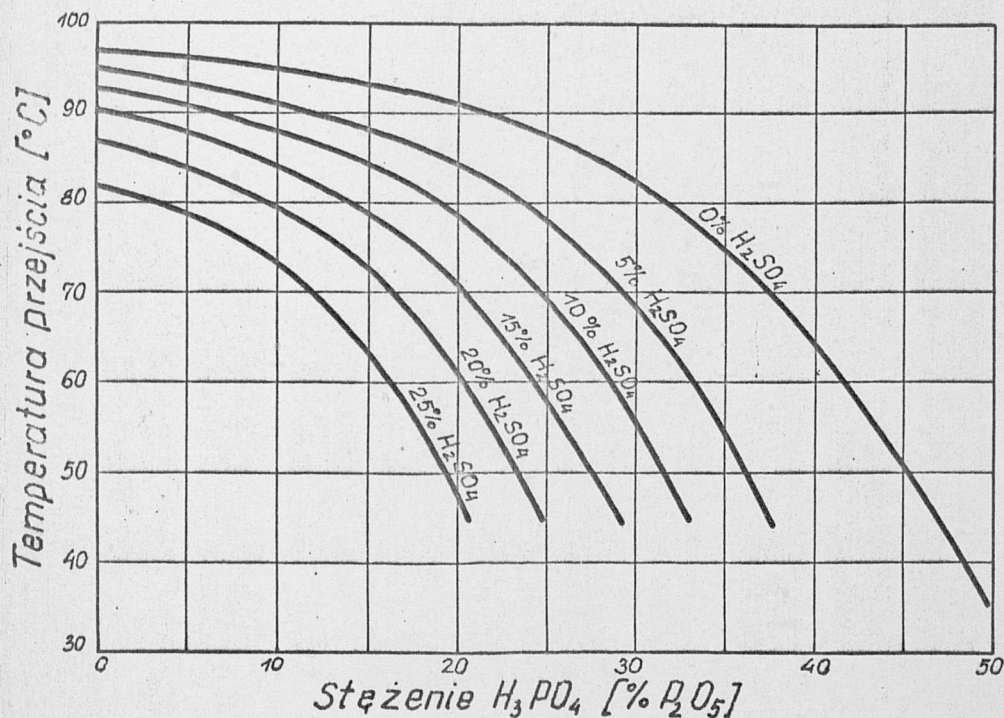
Przedstawiona na tym rysunku krzywa równowagi Dahlgrena [18] została wyznaczona na drodze termodynamicznej z wartości prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym podanych przez Farra [28].



Rys.5. Krzywe równowagi przejścia gips - α -półwodzian* dla układu $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ według: 1 - Taperowej [7,8], 2 - Dahlgrena [18], 3 - Murakamiego [24] i Ikeno [17], 4 - Zdanowskiego [26], 5 - Nordengrena [27], 6a i 6b - Dorr - Olivera /wg Gilberta [16] /.

3.4. Wpływ kwasu siarkowego

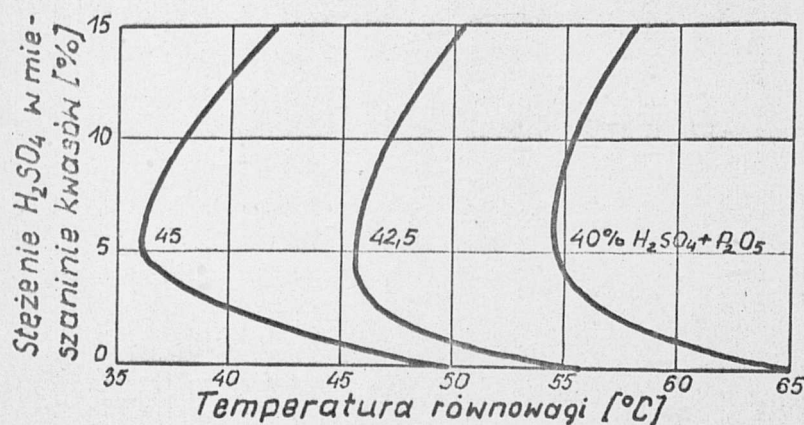
Próby określenia warunków metastabilnej równowagi między dwuwodzianem i α -półwodzianem* w roztworach czystego kwasu fosforowego /rys.5/ nie można uznać za reprezentatywne dla potrzeb praktycznych z innego jeszcze powodu. W badaniach tych nie uwzględniono wpływu wolnego kwasu siarkowego, którego obecność w kwasie fosforowym /1 - 3 % wag. i nawet więcej/ istotnie zmienia położenie krzywych równowagi /rys.6/.



Rys.6. Krzywe równowagi przejścia dwuwodzian - α -półwodzian* w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego według Ikeno [17]

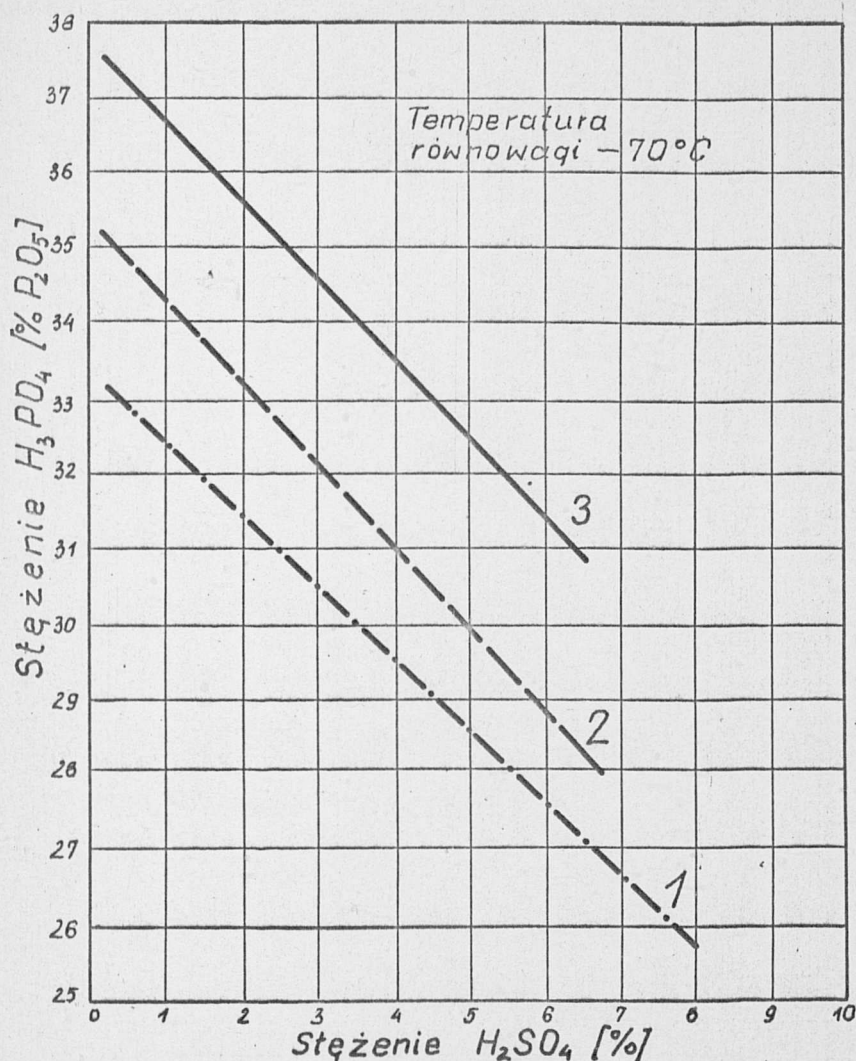
Z danych Ikeno [17] można sporządzić diagram równowag przejścia dwuwodzian - α -półwodzian* w roztworach kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla stałych stężeń roztworu /rys.7/.

Pokazuje on, że przy stałej zawartości $P_2O_5 + H_2SO_4$ nachylenie krzywych jest ujemne poniżej 5 % H_2SO_4 oraz, że ze spadkiem ogólnego stężenia równowaga przejścia przesuwa się w kierunku temperatur wyższych.



Rys.7. Temperatury równowagi dla przejść dwuwodnian-
 α -półwodnian* w mieszaninach kwasów fosforowego
i siarkowego dla różnych stałych zawartości $P_2O_5 + H_2SO_4$, według Ikeno [17]

Z danych [5, 17, 18, 26, 29, 30], w których uwzględniono oddziaływanie wolnego kwasu siarkowego, tak jak uprzednio dla układu z kwasem fosforowym, trudno jest dokładnie określić granice równowagowych przemian tych dwóch wodzianów $CaSO_4$ /rys.8/.



Rys.8. Izotermy przejścia $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons \alpha - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O^*$ w układzie $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ według: 1 - Ikeno [17], 2 - Zdanowskiego [26], 3 - Kurtewej [29]

Izotermy przejścia /70°C/ według cytowanych autorów dla zawartości 3 % H_2SO_4 w kwasie fosforowym obejmują obszar ok. 30,5 ÷ ok. 34,5 % P_2O_5 ; czyli zakres stężeń kwasu fosforowego najbardziej istotny dla możliwości intensyfikacji danego

procesu. Oczywistą jest rzeczą, że rozbieżności te uniemożliwiają jakąkolwiek kontrolę procesu /dozowanie H_2SO_4 , temperatura mieszaniny reakcyjnej itp./.

3.5. Wpływ zanieczyszczeń

Wpływ zespołu typowych zanieczyszczeń /głównie nieorganicznych/ występujących w warunkach przemysłowych na przebieg procesu krystalizacji $CaSO_4$ i zmianę równowag fazowych jest bardzo duży /krzywe równowagi 6a i 6b z rys.5/. W doniesieniach literaturowych brak danych na temat systematycznych badań nad tym zagadnieniem. Ponadto wpływ poszczególnych zanieczyszczeń interpretowany jest odmiennie przez różnych autorów. Man i Purcarea[31] podają, że sole żelaza i glinu wykazują ujemny wpływ na postać i wymiary kryształów gipsu, a nawet zmieniają kolejność przemian fazowych siarczanu wapniowego. Według danych radzieckich [10, 32, 33] zanieczyszczenia nie zmieniają kolejności krystalizacji różnych form $CaSO_4$, natomiast wpływają na szybkość ich przemian fazowych, krystalizację, wypadanie z roztworu. Jony żelaza, glinu, magnezu i fluorokrzemiany opóźniają przemianę α -półwodzianu* i gipsu do anhydrytu oraz powodują przesunięcie linii równowagi gips - α -półwodzian* w kierunku wyższych stężeń P_2O_5 [15, 34]. Stwierdzono ponadto, że obecność pojedynczych jonów Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , F^- nie wpływa na pokrój kryształów ani na stopień uwodnienia [35]. Nie wpływają również kombinacje jonów Ca^{+2} z F^- , Al^{+3} z Ca^{+2} /łącznie z Mg^{+2} / a wpływa tylko połączenie Al^{+3} z F^- .

Mechanizm działania zanieczyszczeń na szybkość przemian fazowych do tej pory jest niewyjaśniony. Prawdopodobnie ich obecność powoduje bądź zanikanie aktywnych ośrodków krystalizacyjnych, bądź tworzenie na powierzchni kryształów nieprzepuszczalnych powłok, względnie zmianę rozpuszczalności wodnianów w wyniku chemicznego ich oddziaływania. Ponadto, autorzy podają, że zanieczyszczenia występujące w środowisku wytwarzania kwasu fosforowego korzystnie wpływają na wielkość i postać kryształów CaSO_4 .

Kuźniecowa [36] wyjaśnia wpływ zanieczyszczeń tworzeniem połączeń kompleksowych, przy rozkładzie których następuje wzrost kryształów, działaniem podobnym do wpływu substancji powierzchniowo czynnych zmieniających energię powierzchniową krawędzi kryształu, zmianą rozpuszczalności, stopniem dysocjacji soli krystalizującej itp.

Sokołowski [37] podaje, że glin sprzyja tworzeniu romboidalnych kryształów, a duże ilości krzemionki nadają im kształt igieł.

Murakami [38] podczas badań nad procesem rekrystalizacji α -półwodzianu* w dwuwodzian stwierdził, że zanieczyszczenia organiczne i jon fluorkowy hamują wzrost kryształów. Konwersja fluorku w kwas fluorokrzemowy, przez dodatek krzemianu wapniowego lub ziemi krzemionkowej, eliminuje niekorzystny wpływ fluoru.

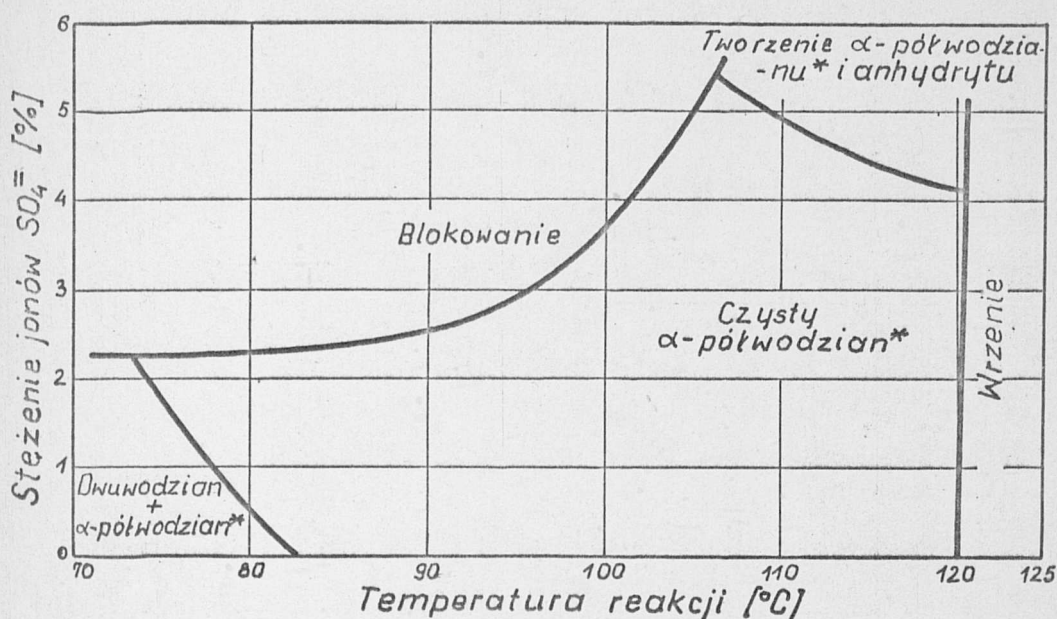
Obecność H_2SiF_6 w kwasie fosforowym powoduje według Gilberta [39] obniżenie temperatur przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian*, stabilizując α -półwodzian*. Natomiast współdziałanie jonów Al^{+3} i SiF_6^{-2} w roztworach kwasu fosforowego i siarkowego

powoduje podwyższenie tej temperatury a ponadto przy wysokiej zawartości glinu zmienia się radykalnie kształt kryształów gipsu - stają się one mniejsze i krótsze.

Moriyama [40] stwierdza łączny wpływ F^- i Al^{+3} , które hamują wzrost kryształów przy rekrytalizacji α -półwodzianu* w dwuwodzian. Aktywna krzemionka pomaga eliminować ten niekorzystny efekt przez konwersję F^- w SiF_6^{-2} .

Poprawę krystalizacji obserwuje się wtedy, gdy stosunek glinu do fluoru w fazie ciekłej pulpy mieści się w zakresie od 1 : 3 do 1 : 6 przy zawartości fluoru powyżej 1 % w fazie ciekłej. Sprzyja to tworzeniu się kompleksów AlF_6^{-3} względnie AlF^{+2} czy wreszcie AlF_2^+ . Wpływ tych kompleksów na krystalizację dwuwodzianu jest bezsprzecznie korzystny [41, 42] .

Podsumowując cytowane tu dane, należy stwierdzić , że wszelkie zanieczyszczenia zawarte w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym wpływają w pewien określony sposób na warunki równowagi i krystalizację $CaSO_4$. Ilościowe sprecyzowanie wpływu poszczególnych zanieczyszczeń jest bardzo skomplikowane, gdyż zależy od chwilowych warunków panujących w układzie reakcyjnym. Obszar graniczny równowagi metastabilnej obu odmian $CaSO_4$ przesuwają się w zależności od surowców, dodatków i czasu trwania procesu. Znajomość położenia tego obszaru jest jednym z warunków sterowania procesem otrzymywania kwasu fosforowego. Na rysunku 9 przedstawiono ogólny diagram pokazujący wpływ różnych czynników na obszar egzystencji procesu półwodzianowego. Diagram ten został skonstruowany w oparciu o dane Dahlgrena i Hakanssona [43] na podstawie ich badań laboratoryjnych przy użyciu fosforytu Khouribga.



Rys.9. Diagram parametrów ograniczających obszar egzystencji procesu półwodziarowego

Zastosowanie innego surowca zmieni obraz cytowanego diagramu szczególnie w części odpowiadającej blokowaniu reakcji. Niemniej ogólne wnioski wpływające z jego analizy powinny być podobne.

3.6. Wpływ dodatków organicznych na warunki równowagi i krystalizację CaSO_4

W szeregu prac nad intensyfikacją procesów w technologii związków fosforowych zastosowano do badań pewne związki organiczne, których działanie umożliwia lepsze i wydajniejsze prowadzenie tych procesów [44 - 46].

Jak wynika z danych literaturowych i literatury patentowej ostatnich lat, stosowane związki organiczne, czy to w formie czystej /np. środki powierzchniowo czynne kwasy tłuszczowe, amidy kwasów tłuszczowych itp./, czy też w formie mieszanin, w sposób istotny działają na szereg procesów jednostkowych / np. rozkład fosforytu, krystalizacja i filtracja siarczanu wapniowego, produkcja superfosfatu itp./.

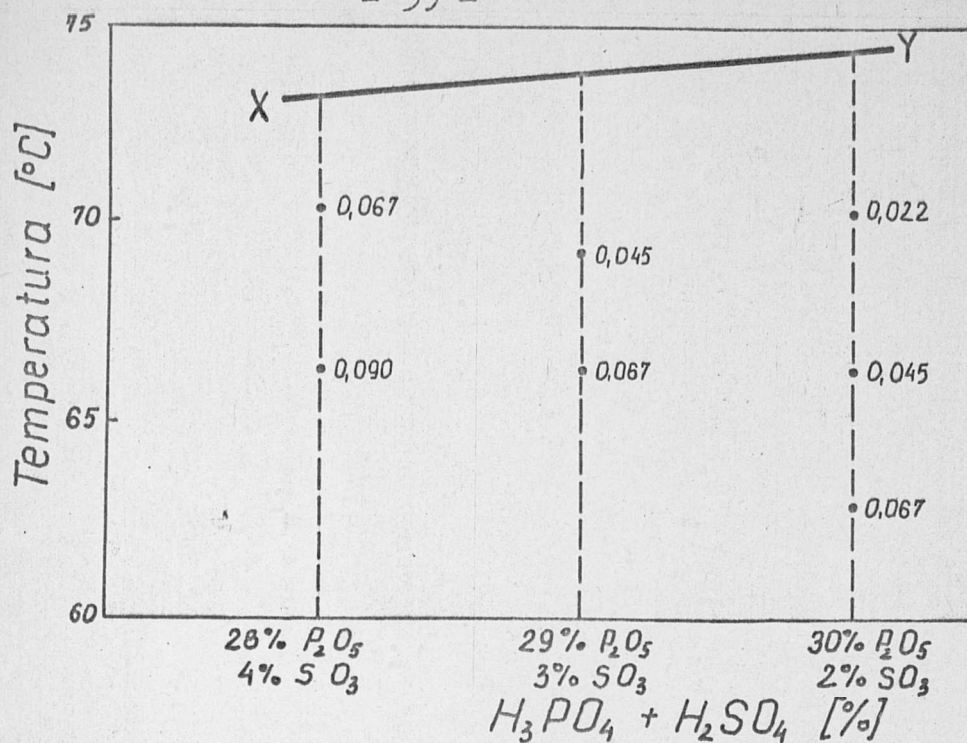
Firma japońska Taki Fertilizer Manufacturing Co., Ltd zastosowała we własnym procesie dwuwodnianowym środki powierzchniowo czynne/kwasy alkilobenzenosulfonowe i ich sole/ w celu uzyskania lepszej kontroli procesu i poprawy szybkości wzrostu dużych kryształów gipsu [47 - 49]. Stwierdzono, że środki te, dodane do układu reakcyjnego w odpowiednich ilościach, obniżają zdecydowanie liczbę tworzących się kryształów dwuwodzianu, przez co uzyskuje się wzrost dużych kryształów. Układ staje się bardziej stabilny, trudniejszy - przy ewentualnych zmianach warunków prowadzenia procesu - do wyprowadzenia ze stanu równowagi.

Interesujące jest działanie wyżej wymienionych środków powierzchniowo czynnych na warunki równowagi dwuwodzian -

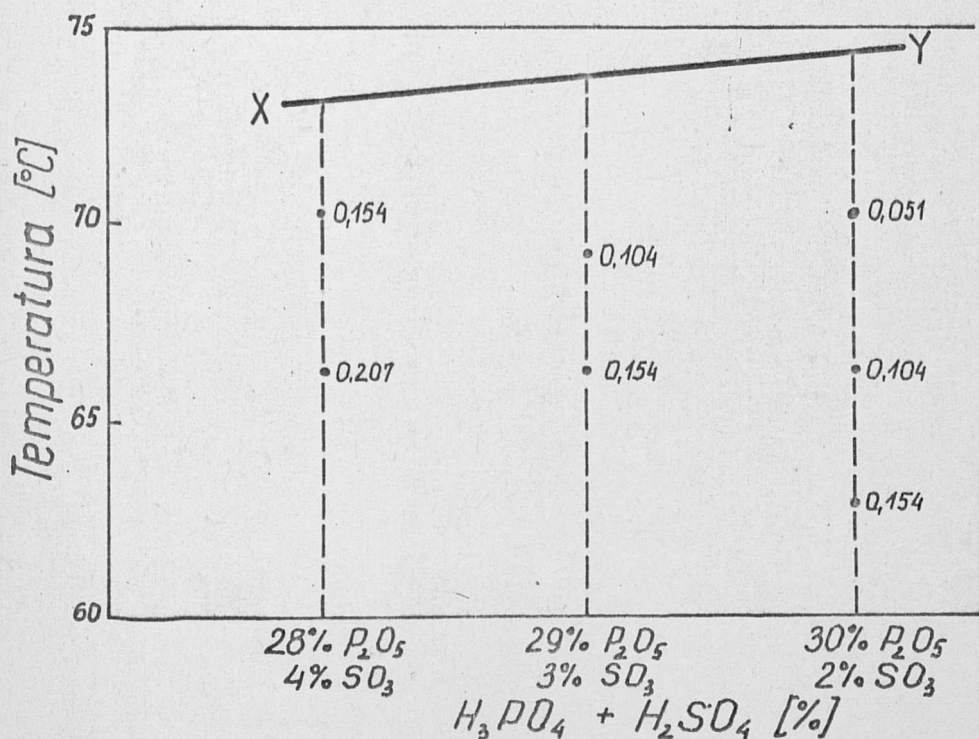
α - półwodzian*. Zaobserwowano, że alkilobenzenosulfoniany / w skrócie ABS / powodują znaczne obniżenie temperatury przejścia, a więc stabilizują α -półwodzian* /rys.10/.

Jak wynika z rysunku 10 ze wzrostem zawartości kwasu siarkowego w kwasie fosforowym wzrasta ilość środka powierzchniowo czynnego konieczna do odpowiedniego obniżenia temperatury równowagi.

Na rysunku 11 przedstawiono rezultaty badań nad wpływem ABS na rozkład fosforytu.



Rys. 10. Wpływ związków powierzchniowo czynnych /ABS/ na warunki równowagi dwuwodnian - α -półwodzian* w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego. Ilość gramów ABS na 50 gramów α -półwodzianu*. X - Y - linia równowagi.



Rys. 11. Wpływ związków powierzchniowo czynnych /ABS/ na warunki równowagi dwuwodnian - α -półwodzian* w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego w obecności surowca fosforowego. Ilość gramów ABS na 100 części wagowych surowca fosforowego. X - Y - linia równowagi

Ponieważ układ reakcyjny zaszczerpiono kryształami gipsu, przyspieszającymi konwersję α -półwodzianu* do dwuwodzianu, wzrastała również ilość ABS niezbędna do obniżenia temperatury przejścia. Wobec tego zalecane jest stosowanie w procesie dwuwodzianowym mniejszych ilości ABS niż to wynika z rysunku 11 celem ograniczenia pola metastabilności α -półwodzianu*. Uzyskuje się wtedy zahamowanie powstawania nowych kryształów dwuwodzianu, wzrost istniejących, bez obawy, że przekroczy się linię równowagi dwuwodzian - α -półwodzian* [50,51]

Zbyt duże ilości środków organicznych mogą niekorzystnie wpływać na wielkość kryształów dwuwodzianu. I tak np. 2 %-owy dodatek kwasu oleinowego wyraźnie utrudnia wzrost kryształów $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [52] .

Korzystne jest stosowanie takich połączeń jak siarczan izopropylonaftalenowy, siarczan dodecylobenzenowy w ilościach od 0,075 do 0,105 % w stosunku do surowca fosforowego [53] .

Szczególnie interesujące wydaje się stosowanie ABS w procesach półwodzianowych [54] , wobec możliwości pracy w szerszym zakresie parametrów. Bez użycia środków powierzchniowo czynnych otrzymuje się luźne aglomeraty α -półwodzianu* , łamiące się podczas mieszania, tak, że końcowe kryształy bardzo źle się filtrują. W obecności ABS uzyskuje się aglomeraty duże /około 0,1 mm/ i trwałe. ABS na tyle obniża temperaturę przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian*, że istnieje możliwość otrzymywania metodą półwodzianową kwasu fosforowego o stężeniu 35 % P_2O_5 w temperaturach niższych nawet od 66°C. Mechanizm tego zjawiska jest prawdopodobnie taki, że ABS trwale przylega do powierzchni kryształu α -półwodzianu* i blokuje reakcję uwadniania. Optymalne ilość ABS to 0,8 - 1,3 % wag. w stosunku

do masy fosforytu. Większa ilość jest zbędna i może nawet obniżać stopień rozkładu fosforytu.

Najczęściej stosowanymi substancjami organicznymi przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego są związki powierzchniowo czynne oparte na bazie sulfonianów i ich soli. Do najczęściej stosowanych, oprócz wymienionych powyżej, zalicza się kwas dodecylobenzenosulfonowy, siarczan dodecylosodowy [55], decylobenzenosulfonian sodowy, alkilobenzenosulfoniany sodowe o ilości węgla 9 - 12 [53]. Uważa się, że kwasy alkilobenzenosulfonowe o 12 atomach węgla dają efekt korzystny tylko wtedy, gdy stosunek molowy $H_2SO_4 : H_3PO_4$ wynosi 0,5 - 5 : 1 a całkowite stężenie mieszaniny kwasów waha się w granicach 20 - 40 % $P_2O_5 + H_2SO_4$ [56].

Z innych stosowanych połączeń organicznych należy wymienić preparaty oparte na wyższych kwasach tłuszczowych, estrach tych kwasów [57] i amidach /kwasy monokarboksylowe o ilości węgla od 12 do 22 i aminy alifatyczne : monoetanolamina, izopropanolamina, N-etanolamina / [58].

Wyraźne zwiększenie wzrostu kryształów gipsu i poprawę filtracji obserwuje się wprowadzając w momencie rozkładu surowca fosforowego związek addycyjny powstały z tlenku etylenu i żywicznego oleju talowego [59]. Wprowadzając ten związek do układu reakcyjnego w ilości od 0,001 do 1 % w stosunku do masy fosforytu widoczne jest ponadto zahamowanie pienienia się mieszaniny reakcyjnej.

W Polsce prowadzone są intensywne badania nad tym interesującym zagadnieniem. W Zakładach Chemicznych Police /prace Szyrockiego [60 - 62] i innych [63]/ zastosowano na jednej z instalacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego środki powierz-

-chniowo czynne /alkilobenzenosulfoniary i alkilonaftaleno-sulfoniary/. Uzyskano widoczne efekty jeśli chodzi o krystalizację /poprawę wzrostu szerokości kryształów, poprawę stosunku szerokości do długości kryształów, poprawę jednolitości kryształów pod względem wymiarów/ i filtrację siarczanu wapniowego /zwiększenie uzysku filtratu, zwiększenie uzysku P_2O_5 w filtracji, obniżenie zawartości wilgoci w placku filtracyjnym/.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było określenie warunków meta-stabilnej równowagi dwuwodnian - α -półwodnian* w roztworach ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Dane literaturowe na ten temat, jak przedstawiono w pierwszej części pracy, są niewystarczające, mało precyzyjne, wycinkowe, trudne do szerszego wykorzystania. Dlatego też, badania własne realizowano w kilku etapach i wyniki tych badań porównywano z dostępnymi danymi literaturowymi. Badania te dotyczyły kolejno:

1. Znalezienia linii równowagi dwuwodnian - α -półwodnian* w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
2. Uzyskania diagramu równowag fazowych w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego dla układu $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
3. Wpływu na warunki równowagi szeregu typowych zanieczyszczeń zawartych w surowcu fosforowym a przedostających się do roztworu kwasu fosforowego w trakcie rozkładu surowca.
4. Wpływu wybranych połączeń organicznych na przesunięcie linii równowagi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}^*$.

Wyniki własnych badań podano w obowiązującym układzie jednostek SI. Dane cytowane z literatury /tabele, wykresy/, jak również wszelkie porównania danych literaturowych z wynikami własnych badań podano w starym układzie jednostek. Uczyniono to w celu lepszego i łatwiejszego korzystania z danych literaturowych / nie tylko cytowanych w niniejszej pracy/, możliwości

porównań tych danych itp.

5. Metodyka badawcza

W niniejszych badaniach nad równowagą przejść fazowych dwuwodnian - α -półwodzian* w roztworach kwasu fosforowego zastosowano, opisaną w rozdziale 3.1.1., metodę wyznaczenia temperatur równowagowych na drodze termodynamicznej. Metoda ta umożliwia - w sposób szybki i dokładny - oznaczenie temperatury przejścia gips - α -półwodzian* przez określenie aktywności wody w równowagowym roztworze kwasu fosforowego.

Dwuwodzian w roztworze kwasu fosforowego posiada metastabilną formę tylko wówczas, gdy prężność pary wodnej nad tym roztworem jest większa niż prężność pary wodnej nad stałym $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / $Y > 0$ ze wzoru 6, str.25 /, w danej temperaturze. Interesujące jest porównanie danych literaturowych, dotyczących prężności pary wodnej /aktywności wody/ nad roztworami kwasu fosforowego w stanie równowagi dwuwodnian - α -półwodzian* / $Y = 0$ ze wzoru 6, str.25/ dla różnych temperatur /tabela 2/.

Prężności pary wodnej /aktywności wody/ wg cytowanych autorów są funkcjami temperatury:

wg Kelley'a [19] /zależność 3 i 5 / :

$$- RT \ln/a_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2} = -856 - 50,99 T \log T + 0,0185 T^2 + 126,41 T \quad /8/$$

wg van't Hoffa [21] :

$$\log p_{\text{H}_2\text{O}} = \log p_w + 1,493 - \frac{567,7}{T} \quad /9/$$

Tabela 2

Aktywność wody i prężność pary wodnej dla równowagi
dwuwodnian - Δ -półwodzian* w roztworach kwasu
fosforowego w różnych temperaturach

LP	Tempe- ratura [°C]	wg [21]		wg [25]		wg [19]		wg [26]	
		p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
1	60	91,4	0,612	102,1	0,6838	94,05	0,6295	96,05	0,643
2	65	121,6	0,658	135,5	0,7224	126,23	0,6732	132,02	0,706
3	70	160,7	0,688	178,1	0,7620	168,10	0,7194	175,4	0,752
4	75	210,2	0,727	232,0	0,8025	221,90	0,7674	228,60	0,791
5	80	272,4	0,766	299,5	0,8434	290,30	0,8176	294,73	0,830
6	85	349,7	0,808	384,3	0,8863	377,20	0,8698	379,74	0,877
7	90	446,3	0,848	488,7	0,9295	484,90	0,9240	477,91	0,909

Wartości p_{H_2O} podane są w mm Hg.

gdzie:

p_w - prężność pary wodnej nad czystą wodą w tempe-
raturze T,

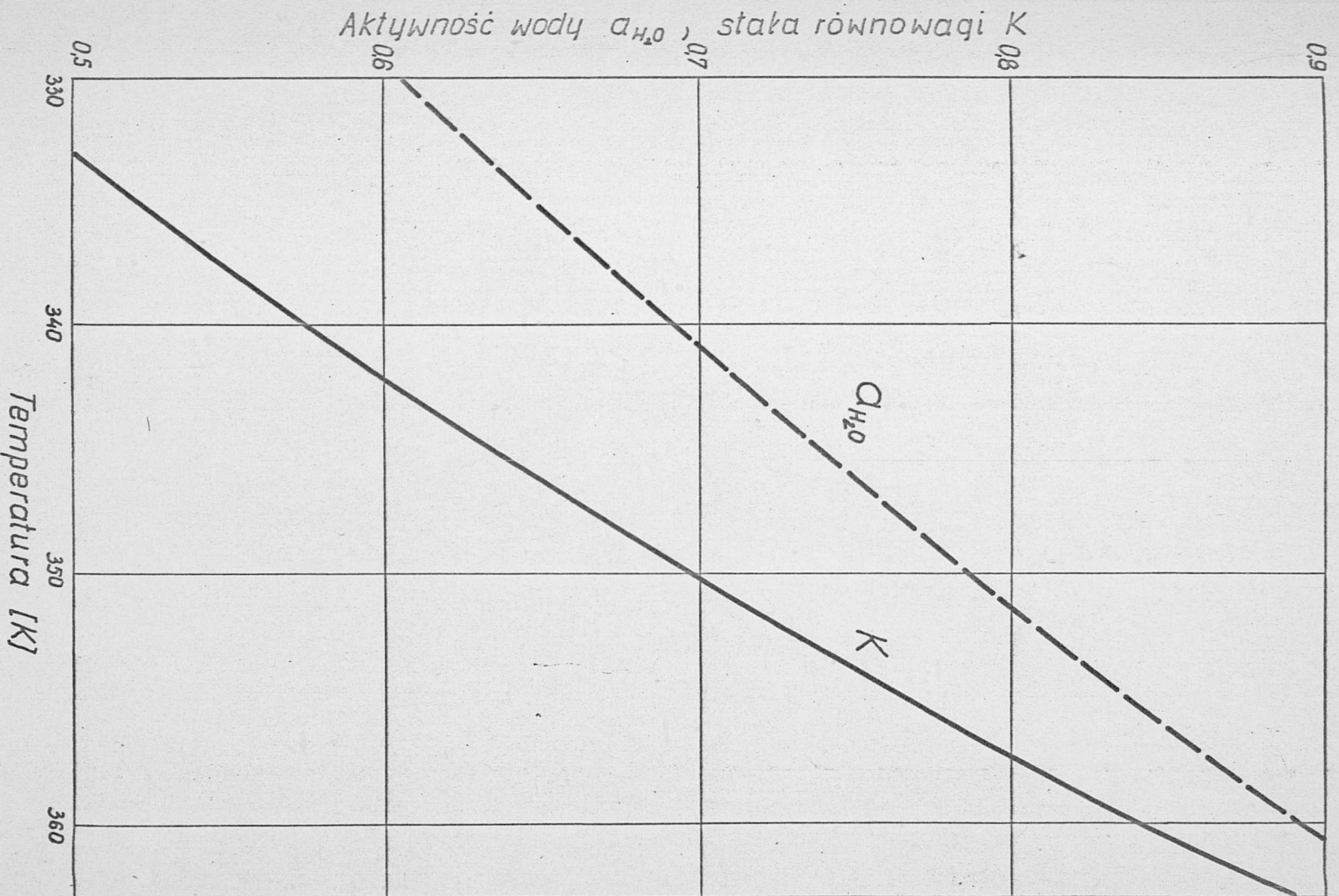
wg Toriumiego [25]:

$$\log p_{H_2O} = \log p_w + 1,4476 - \frac{537,20}{T} \quad /10/$$

Cytowane w tabeli 2 wartości prężności pary wodnej wg Zdanowskie
[26] są ujęte w pracy autora tylko tabelarycznie.

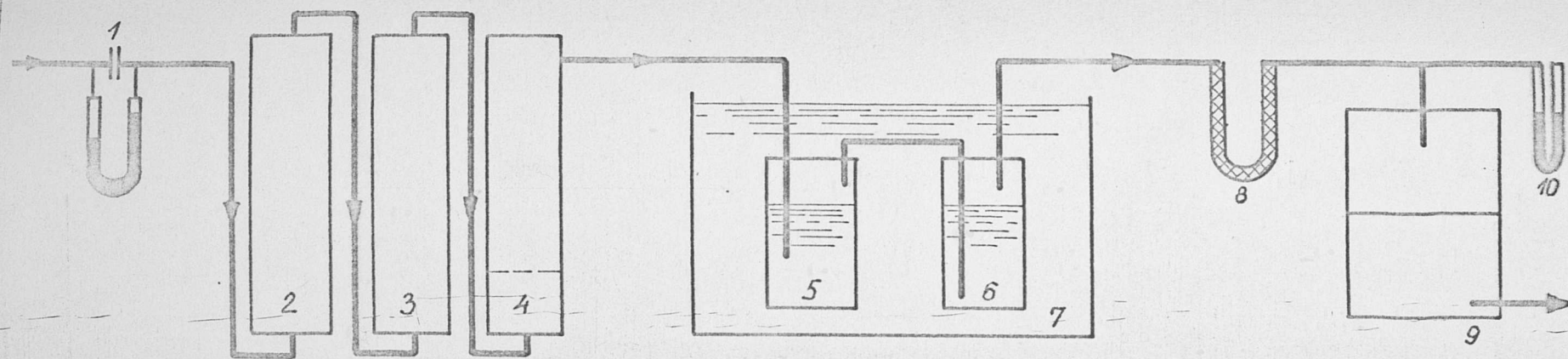
Do celów praktycznych, jako wielokrotnie sprawdzoną i potwierdzoną badaniami innych autorów, zastosowano zależność /8/. Dokładny przebieg funkcji $a_{\text{H}_2\text{O}} = f/T/$ i $K = f/T/$ /zależność 3 / przedstawiono na rysunku 12.

Aktywność wody w roztworach kwasu fosforowego wyznaczano doświadczalnie z pomiarów prężności pary wodnej nad tymi roztworami. Pomiar prężności pary wodnej zostały przeprowadzone metodą unoszenia w strumieniu przepływającego gazu obojętnego /powietrza / [64].



Rys.12. Aktywność wody a_{H_2O} i stała równowagi K jako funkcja temperatury w roztworze kwasu fosforowego wg [19].

Schemat stosowanej aparatury przedstawia rysunek 13.



Rys.13. Schemat aparatury do pomiaru prężności pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego [65 - 70]: 1 - zwężka pomiarowa; 2,3 - kolumny suszące; 4 - filtr; 5,6 - saturatory; 7 - termostat; 8 - U-rurka wypełniona żel krzemowym; 9 - aspirator; 10 - manometr

Powietrze z butli przez zwężkę pomiarową /1/, przechodzi do układu suszącego, składającego się z dwóch kolumn wypełnionych: /2/ chlorkiem wapniowym, /3/ stałym P_2O_5 na warstwach waty szklanej. Filtr mechaniczny /4/ oczyszcza przepływające powietrze. Osuszone i oczyszczone powietrze wchodzi do układu dwóch szeregowo połączonych saturatorów - każdy o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ - /5,6/ umieszczonych w termostacie /7/. W pierwszym saturatorze /5/ powietrze ulega ogrzaniu i wstępnie nasycy się parą wodną. Dalsze nasycanie aż do stanu równowagi, następuje w drugim /6/. Powietrze nasycone w parę wodną przechodzi następnie przez U-rurkę /8/ wypełnioną szerokoporowatym żelazem krzemowym /silikażel/, gdzie następuje adsorbcja pary wodnej. Rura odprowadzająca powietrze z saturatora i wlot U-rurki ogrzewane są elektrycznie /do około 400 K/ - zapobiega to skraplaniu się pary wodnej. Objętość powietrza przepuszczonego przez układ jest mierzona w aspiratorze /9/ o pojemności 10 dm^3 .

Do pomiarów małych przepływów gazu / do $ok. 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ /, co ma miejsce w przypadku stosowania do badań roztworów bardzo lotnych lub roztworów wodnych bardzo rozcieńczonych /wysokie temperatury/ korzystne jest stosowanie specjalnego typu aspiratora, przedstawionego w pracy Güntera [71].

W obu saturatorach /rys.13/ umieszczano próbki kwasu fosforowego o objętości $ok. 0,35 \text{ dm}^3$. W trakcie prowadzenia pomiarów przepływ gazu przez układ powinien być stabilny, ze względu na równowagę nasycenia. Ciśnienie panujące w aspiratorze /9/ utrzymywane było na stałym, niezmiennym poziomie - przez zrównoważenie wpływu gazu i wypływu cieczy z aspiratora - i było równe ciśnieniu atmosferycznemu /poziom 0 na manometrze 10/.

Do adsorpcji pary wodnej zawartej w gazie nośnym stosowano szerokoporowaty żel krzemowy w ilości ok. 0,02 kg. Ilość wody pochłoniętej przez silikażel w U-rurce wynosiła, w zależności od temperatury w saturatorach i szybkości przepływu powietrza, od $1,5 \cdot 10^{-3}$ do $2,5 \cdot 10^{-3}$ kg [72]. Po adsorpcji żel poddawano regeneracji przez ogrzewanie w temperaturach 500 - 550 K.

Z innych środków suszących, mogących znaleźć zastosowanie w tego typu pomiarach, ze względu na wydajność suszenia i łatwość regeneracji, należy wymienić preparaty oparte na bezwodnym CaSO_4 - "Drierite", "Dryal" [73 - 75] .

W przypadkach, gdy mierzono prężność pary wodnej nad roztworami technicznego kwasu fosforowego, gaz nośny zawierał parę wodną z dodatkiem zanieczyszczeń - substancji lotnych /związki fluoru HF , SiF_4 /. Zanieczyszczenia te można usunąć z gazu stosując dodatkową rurę adsorpcyjną /wypełnioną NaF w temperaturze 378 K/ [76], umieszczoną przed U-rurką z żelem krzemowym. W niniejszych badaniach pochłaniacza z fluorkiem sodowym nie stosowano, gdyż wg Gilberta [16] związki fluoru w nieznacznym tylko stopniu wpływają na ogólną prężność pary nad roztworami.

5.2. Pomiar prężności pary wodnej

Pomiar prężności pary wodnej metodą unoszenia jest prosty; uzyskuje się dokładne i powtarzalne wyniki. Prężność pary wodnej wyliczana jest z założenia, że stosunek prężności pary do prężności całkowitej jest taki sam jak objętość pary do ogólnej objętości pary i gazów inercyjnych /prawo Daltona/. Objętość pary wodnej uzyskuje się z prawa gazów doskonałych ze znanej ilości zaadsorbowanej wody przez żel krzemowy. Objętość gazów

inercyjnych /powietrza/ łatwo ustalić ze zmierzenia objętości powietrza w aspiratorze /uwzględniając poprawkę na zawartość wilgoci w tym powietrzu w T, p aspiratora/ i przeliczeniu tej objętości na warunki T i p saturatorów. Ciśnienie wywierane przez gaz nośny tylko w niewielkim /do pominięcia/ stopniu wpływa na prężność pary nad roztworem [77] .

Uwzględniając powyższe dane, wzór do obliczania prężności pary wodnej przyjmie postać:

$$p_{H_2O} = \frac{\frac{M_{H_2O} V / P_a - P_w}{g R T_a} + 1}{P_s} \quad /11/$$

gdzie:

- P_s - ciśnienie w saturatorze $[N/m^2]$,
- M_{H_2O} - masa cząsteczkowa wody $[kg/kmol]$,
- V - objętość przepuszczonego powietrza przez układ zmierzona w aspiratorze $[dm^3]$,
- P_a - ciśnienie w aspiratorze $[N/m^2]$,
- p_w - prężność pary wodnej w aspiratorze w temperaturze T_a i ciśnieniu P_a $[N/m^2]$,
- g - ilość zaadsorbowanej wody przez żel krzemowy $[kg]$,
- R - stała gazowa $/8,3143 \cdot 10^3 [J/K kmol] /$,
- T_a - temperatura w aspiratorze $[K]$.

Przy odpowiednim prowadzeniu pomiarów /niewielki i stabilny przepływ gazu, dokładne zrównoważenie wpływu gazu i wypływu cieczy z aspiratora / wartości P_a i P_s są równe ciśnieniu atmosferycznemu.

Jak stwierdzono na podstawie przeprowadzonych badań sprawdzających, błąd wyznaczenia prężności pary wodnej nie przekracza 1 % ; zmierzone prężności pary wodnej nad czystą wodą w porównaniu z wartościami podanymi przez Langego [78] przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Prężności pary wodnej nad czystą wodą zmierzone metodą unoszenia oraz według Langego [78]

Tempera- tura [°C]	Prężność pary wodnej [mm Hg]			wg Lange- go
	zmierzona			
	Szybkość przepływu powietrza [l/h]			
	3	5	10	
70	231,6	231,9	232,6	233,7
	232,0	233,2	231,8	
	231,1	232,8	232,0	
średnia	231,8	232,8	232,1	
75	288,6	288,2	287,8	289,1
	288,5	288,8	287,9	
	287,2	288,7	288,6	
średnia	288,1	288,6	288,1	
80	353,9	354,4	352,8	355,1
	353,8	353,8	353,9	
	354,1	354,1	353,2	
średnia	353,9	354,1	353,3	

Wartości zmierzone p_{H_2O} były mniejsze od wartości Langego. Nie stwierdzono zasadniczego wpływu szybkości przepływu powietrza /w zakresie $8,3 \cdot 10^{-6} - 28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, tzn. 3 - 10 l/h/ na prężność pary wodnej. Do dalszych badań zastosowano przepływ powietrza $13,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ /5 l/h /; czas osiągnięcia równowagi w tych warunkach wynosi około 1,2 ks. Przez układ przepuszczano od 4 do 6 dm^3 powietrza.

6. Prężność pary wodnej nad wodnymi roztworami
kwasu fosforowego

Dane literaturowe dotyczące prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym są mało precyzyjne i dotyczą głównie badań nad kwasem stężonym. Dla interesującego nas zakresu stężeń H_3PO_4 / 25 - 35 % P_2O_5 / dostępne dane [28, 79 - 82] są niewystarczające. Rozbieżności między danymi, powstałe na skutek stosowania różnych technik pomiarowych, są zbyt duże, aby można było na ich podstawie dokładnie wyliczyć temperaturę równowagi gips - α -półwodzian* na drodze termodynamicznej.

W tabeli 4 przedstawiono niektóre wartości prężności pary wodnej wyznaczone przez Farra [28], Kabłukowa [79] i według Monsanto Chemical Co. [81] w zestawieniu z wartościami uzyskanymi doświadczalnie.

Tabela 4

Prężność pary wodnej nad kwasem fosforowym [mm Hg]

Stężenie H_3PO_4 [%wag.]	60°C				80°C			
	wg [28]	wg [79]	wg [81]	Bada- nia wła- sne	wg [28]	wg [79]	wg [81]	Bada- nia wła- sne
20	141	142,32	141	139,3	335	335,59	341	335,5
30	135	133,51	136	132,2	320	314,78	327	319,3
40	-	120,33	-	121,1	-	284,82	-	295,5
50	108	102,57	108	106,2	262	245,45	267	258,2

Wartości prężności pary wodnej i aktywności wody dla roztworów czystego kwasu fosforowego, zmierzono w zakresie 15 - 45 % P_2O_5 , podano w tabeli 5 /rys.14 - 20 /.

7. Prężności pary wodnej nad układem $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$

Brak danych literaturowych tyczących prężności pary nad mieszaninami trójskładnikowymi $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$. Wyniki własnych badań nad tym układem przedstawiono w tabelach 6 - 10. W oparciu o te dane sporządzono izotermy prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami: kwas fosforowy - kwas siarkowy - woda /dla 1, 2, 3, 5, 10 % wag. H_2SO_4 w kwasie fosforowym/, które przedstawiono na rysunkach 14 - 20 .

Tabela 5

Prężności pary wodnej p_{H_2O} $[N/m^2]$ i aktywności wody a_{H_2O}
wodnych roztworów kwasu fosforowego

Lp.	Temp.	328,1		333,1		338,1		343,1		348,1		353,1		358,1	
	[K]	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
	H_3PO_4 [P ₂ O ₅]														
1	0	15737,33	1,0000	19915,64	1,0000	25007,2	1,0000	31157,35	1,0000	38543,90	1,0000	47342,64	1,0000	57808,41	1,0000
2	14,9	14612,09	0,9290	18531,76	0,9307	23291,35	0,9319	29090,86	0,9337	36170,26	0,9384	44622,87	0,9424	54595,36	0,9450
3	18,4	14185,46	0,9017	18091,79	0,9084	22744,73	0,9100	28530,90	0,9158	35450,32	0,9196	43556,29	0,9201	53408,79	0,9240
4	25,8	13278,87	0,8434	16891,90	0,8480	21251,53	0,8500	26691,06	0,8563	33330,50	0,8648	41076,51	0,8673	50329,05	0,8707
5	29,0	12705,59	0,8074	16158,63	0,8114	20424,93	0,8168	25597,82	0,8216	31957,28	0,8290	39396,65	0,8322	48129,24	0,8326
6	30,9	12385,61	0,7874	15652,00	0,7858	19918,31	0,7968	24891,22	0,7988	30904,04	0,8018	38103,43	0,8048	46676,03	0,8074
7	33,1	11852,32	0,7534	15118,71	0,7590	19171,70	0,7669	24011,29	0,7706	29904,12	0,7759	36983,52	0,7812	45356,14	0,7849
8	35,5	11292,37	0,7177	14425,44	0,7244	18265,11	0,7305	22904,72	0,7350	28517,57	0,7399	35210,34	0,7439	43049,67	0,7447
9	39,1	10319,12	0,6558	13145,54	0,6600	16638,58	0,6655	20824,90	0,6683	25877,80	0,6713	31983,95	0,6758	39130,00	0,6769
10	45,1	8345,96	0,5306	10705,76	0,5373	13612,18	0,5444	17198,54	0,5520	21478,17	0,5571	26691,06	0,5638	32757,21	0,5667

Tabela 6

Prężności pary wodnej p_{H_2O} [N/m^2] i aktywności wody a_{H_2O} roztworów
kwasu fosforowego z dodatkiem 1 % kwasu siarkowego

Lp	Temp. K	328,1		333,1		338,1		343,1		348,1		353,1		358,1		
		H_3PO_4 [P_2O_5]	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
1	16,0		14318,78	0,8893	18238,45	0,9159	22958,05	0,9182	28664,23	0,9199	35583,64	0,9233	43916,26	0,9277	53862,09	0,9319
2	20,4		13838,82	0,8794	17571,84	0,8823	22171,45	0,8865	27757,64	0,8919	34557,06	0,8965	42529,72	0,8983	52128,90	0,9017
3	25,2		13172,21	0,8372	16731,91	0,8403	21118,20	0,8448	26464,42	0,8493	33037,19	0,8512	40729,87	0,8603	49929,09	0,8638
4	29,6		12398,95	0,7880	15771,99	0,7923	19931,65	0,7969	24957,88	0,8010	31064,02	0,8060	38356,74	0,8102	47076,00	0,8144
5	31,4		11985,65	0,7617	15305,36	0,7683	19331,69	0,7732	24197,94	0,7766	30117,44	0,7811	37196,84	0,7858	45649,45	0,7896
6	33,9		11412,36	0,7253	14545,43	0,7303	18371,77	0,7347	23051,37	0,7398	28664,23	0,7435	35343,66	0,7467	43476,30	0,7520
7	36,5		10692,42	0,6795	13665,5	0,6861	17318,53	0,6927	21664,82	0,6955	26931,04	0,6988	33223,84	0,7020	40769,87	0,7052
8	39,6		9812,50	0,6233	12505,60	0,6277	15811,99	0,6325	19878,31	0,6381	21091,54	0,6406	30517,40	0,6446	37516,81	0,6491

Tabela 7

Prężności pary wodnej p_{H_2O} $[N/m^2]$ i aktywności wody a_{H_2O}
 roztworów kwasu fosforowego z dodatkiem 2 % kwasu siarkowego

P	Temper.	328,1		333,1		338,1		343,1		348,1		353,1		358,1	
	K H_3PO_4 [% P_2O_5]	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
1	17,2	13998,81	0,8893	17798,49	0,8937	22478,00	0,8990	28184,27	0,9043	35077,02	0,9103	43276,32	0,9142	53168,81	0,9196
2	19,8	13705,50	0,8710	17425,18	0,8750	22024,79	0,8808	27584,32	0,8854	34383,74	0,8913	42423,06	0,8970	52128,90	0,9018
3	24,8	13038,84	0,8285	16531,93	0,8300	20824,90	0,8330	26144,44	0,8390	32517,23	0,8433	40356,51	0,8483	49222,48	0,8514
4	29,7	12105,64	0,7694	15438,69	0,7749	19531,67	0,7810	24491,25	0,7860	30437,41	0,7896	37530,14	0,7941	46129,41	0,7980
5	32,0	11652,34	0,7405	14825,41	0,7445	18731,74	0,7491	23464,67	0,7530	29144,19	0,7562	35796,95	0,7596	44089,58	0,7626
6	33,7	11172,38	0,7099	14225,46	0,7145	18065,13	0,7225	22544,75	0,7256	28064,28	0,7280	34583,73	0,7318	42543,05	0,7359
7	35,8	10612,43	0,6743	13545,51	0,6800	17131,88	0,6851	21478,17	0,6893	26691,06	0,6923	32957,20	0,6977	40543,22	0,7015
8	38,6	9812,50	0,6236	12505,60	0,6276	15798,66	0,6318	19758,32	0,6339	24584,58	0,6378	30664,06	0,6433	37436,82	0,6476

Tabela 8

Prężności pary wodnej p_{H_2O} [N/m^2] i aktywności wody a_{H_2O} roztworów
kwasu fosforowego z dodatkiem 3 % kwasu siarkowego

Lp	Temp.	328,1		333,1		338,1		343,1		348,1		353,1		358,1	
	[K] $\frac{H_2PO_4}{\%P_{2O_5}}$	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
1	15,2	14105,47	0,8965	17891,81	0,8984	22544,75	0,9017	28277,60	0,9073	35223,67	0,9137	43396,31	0,9168	53568,80	0,9232
2	18,0	13772,16	0,8751	17531,84	0,8802	22118,12	0,8845	27730,98	0,8900	34517,06	0,8954	42569,71	0,8993	52328,88	0,9051
3	22,2	13198,88	0,8388	16798,57	0,8435	21171,53	0,8521	26651,07	0,8553	33197,18	0,8611	40969,89	0,8656	50235,73	0,8690
4	25,1	12772,25	0,8118	16265,28	0,8164	20531,59	0,8210	25744,48	0,8261	32143,93	0,8339	39649,96	0,8378	48822,52	0,8446
5	28,0	12212,29	0,7760	15545,34	0,7805	19678,32	0,7870	24664,57	0,7915	30730,72	0,7970	37903,44	0,8008	46542,71	0,8050
6	31,3	11465,69	0,7287	14572,09	0,7320	18478,43	0,7391	23144,70	0,7427	28850,88	0,7485	35663,63	0,7533	43796,21	0,7576
7	33,6	10879,07	0,6913	13892,15	0,6976	17598,50	0,7038	22144,78	0,7106	21544,32	0,7145	34037,11	0,7191	41769,78	0,7225
8	38,1	9679,18	0,6080	1298,96	0,6124	15478,68	0,6176	19371,69	0,6218	24187,94	0,6276	29944,12	0,6326	36770,21	0,6356

Tabela 9

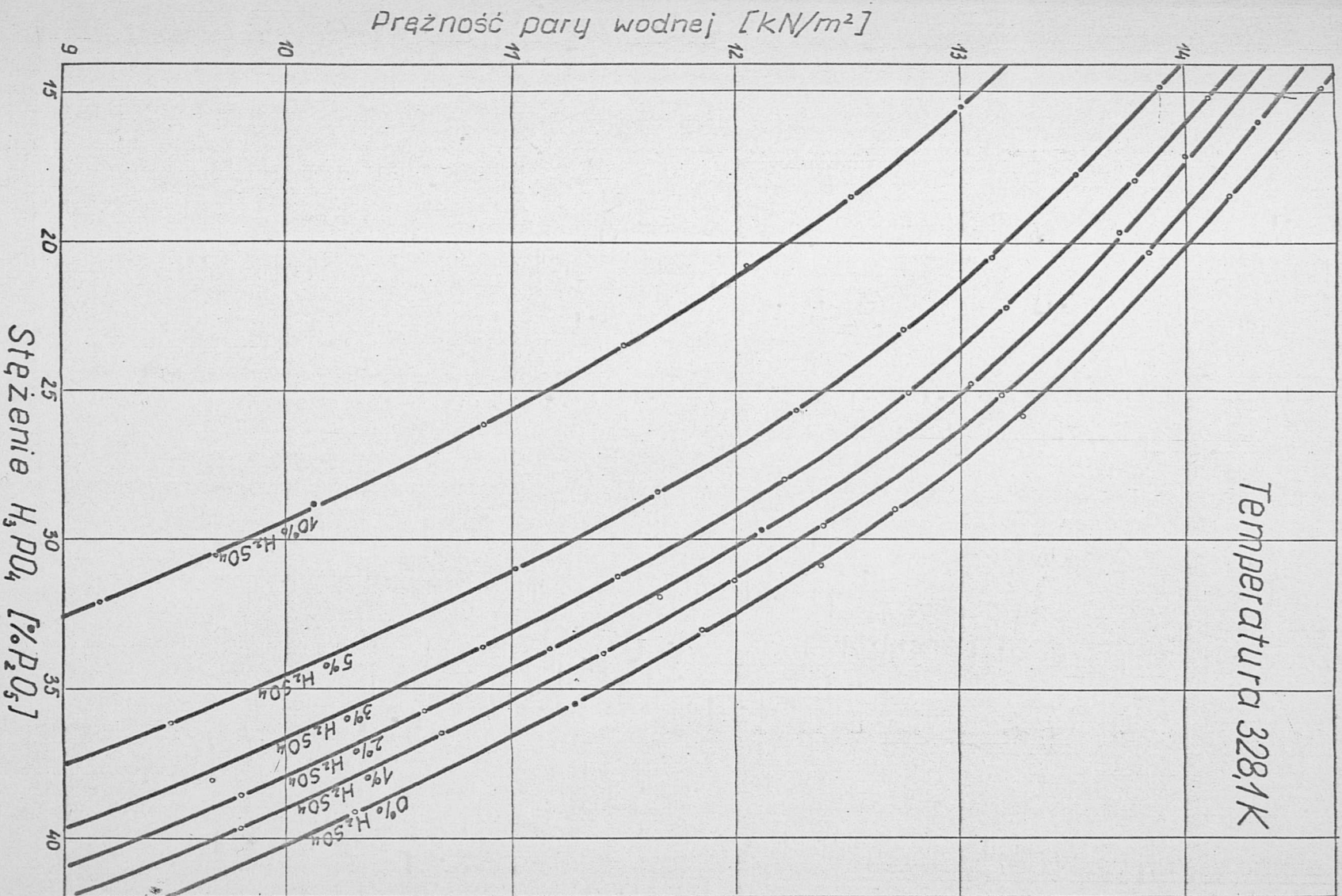
Prężności pary wodnej p_{H_2O} $[N/m^2]$ i aktywności wody a_{H_2O} roztworów
kwasu fosforowego z dodatkiem 5 % kwasu siarkowego

Lp	Temp.	328,1		333,1		338,1		343,1		348,1		353,1		358,1	
	[K]														
	H_3PO_4 [% P_2O_5]	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
1	14,8	13892,15	0,8829	17651,83	0,8865	22238,11	0,8892	27890,96	0,8950	34703,72	0,9003	42836,36	0,9050	52568,86	0,9092
2	17,8	13518,85	0,8588	17131,88	0,8601	21611,50	0,8644	27237,68	0,8740	33930,45	0,8802	41876,44	0,8844	51355,63	0,8884
3	20,6	13145,55	0,8333	16665,25	0,8368	21078,21	0,8430	26424,42	0,8480	32997,19	0,8560	40623,21	0,8593	49835,76	0,8620
4	23,0	12745,58	0,8100	16198,62	0,8133	20464,92	0,8183	25677,82	0,8241	31997,28	0,8300	39476,64	0,8339	48449,21	0,8382
5	25,7	12265,62	0,7796	15572,01	0,7818	19664,99	0,7866	24717,90	0,7931	30677,39	0,7958	38010,10	0,8030	46649,37	0,8069
6	28,4	11652,34	0,7405	14798,74	0,7430	18731,74	0,7491	23491,34	0,7538	29264,18	0,7591	36076,93	0,7620	44262,90	0,7656
7	31,0	11012,40	0,6998	13985,48	0,7023	17758,49	0,7101	22251,44	0,7142	27597,65	0,7160	33997,11	0,7182	41863,11	0,7241
8	36,2	9492,53	0,6033	12158,97	0,6095	15478,68	0,6190	19398,35	0,6224	24144,61	0,6265	29864,13	0,6310	36943,55	0,6391

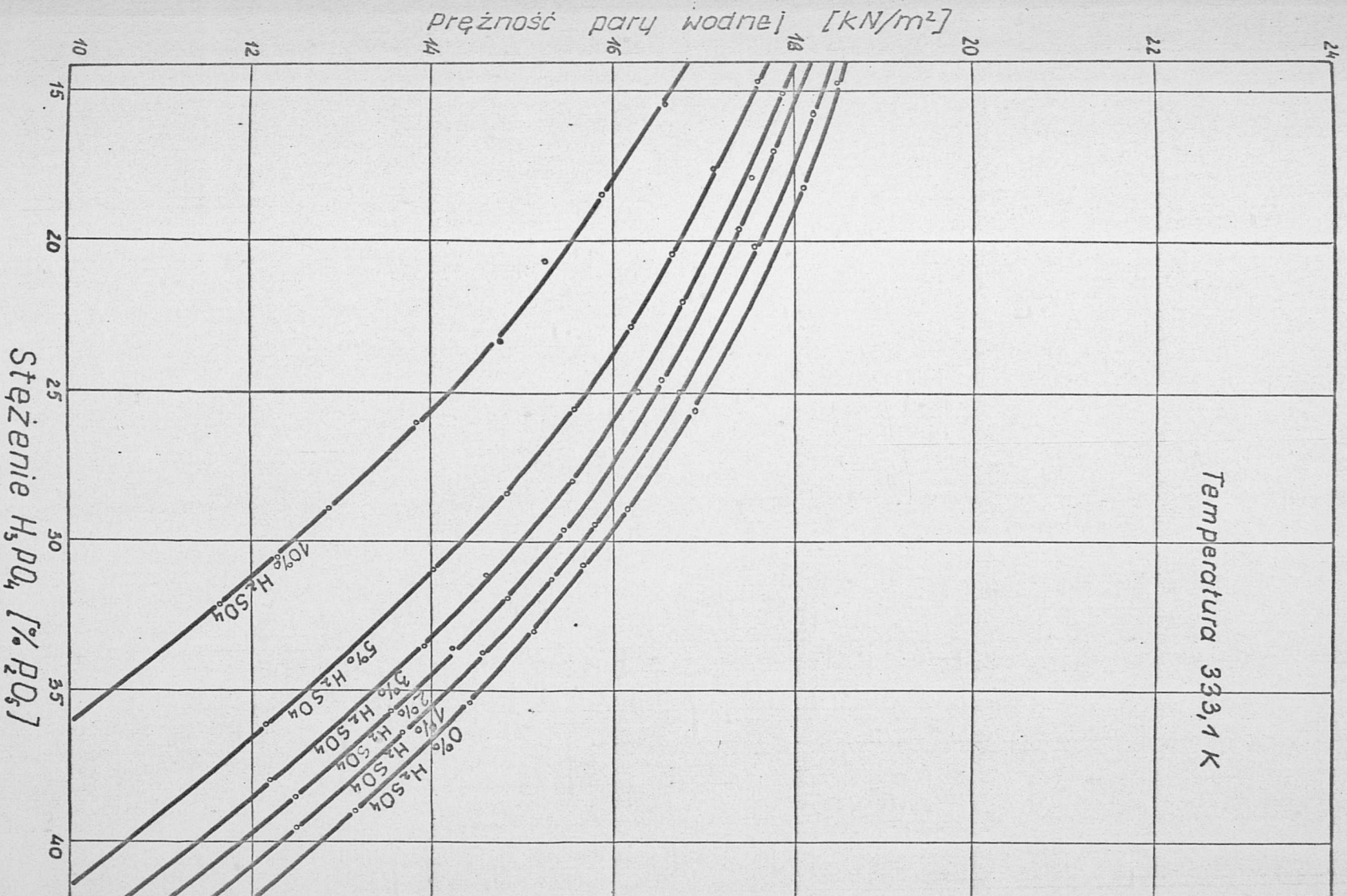
Tabela 10

Prężności pary wodnej p_{H_2O} [N/m^2] i aktywności wody a_{H_2O} roztworów
kwasu fosforowego z dodatkiem 10 % kwasu siarkowego

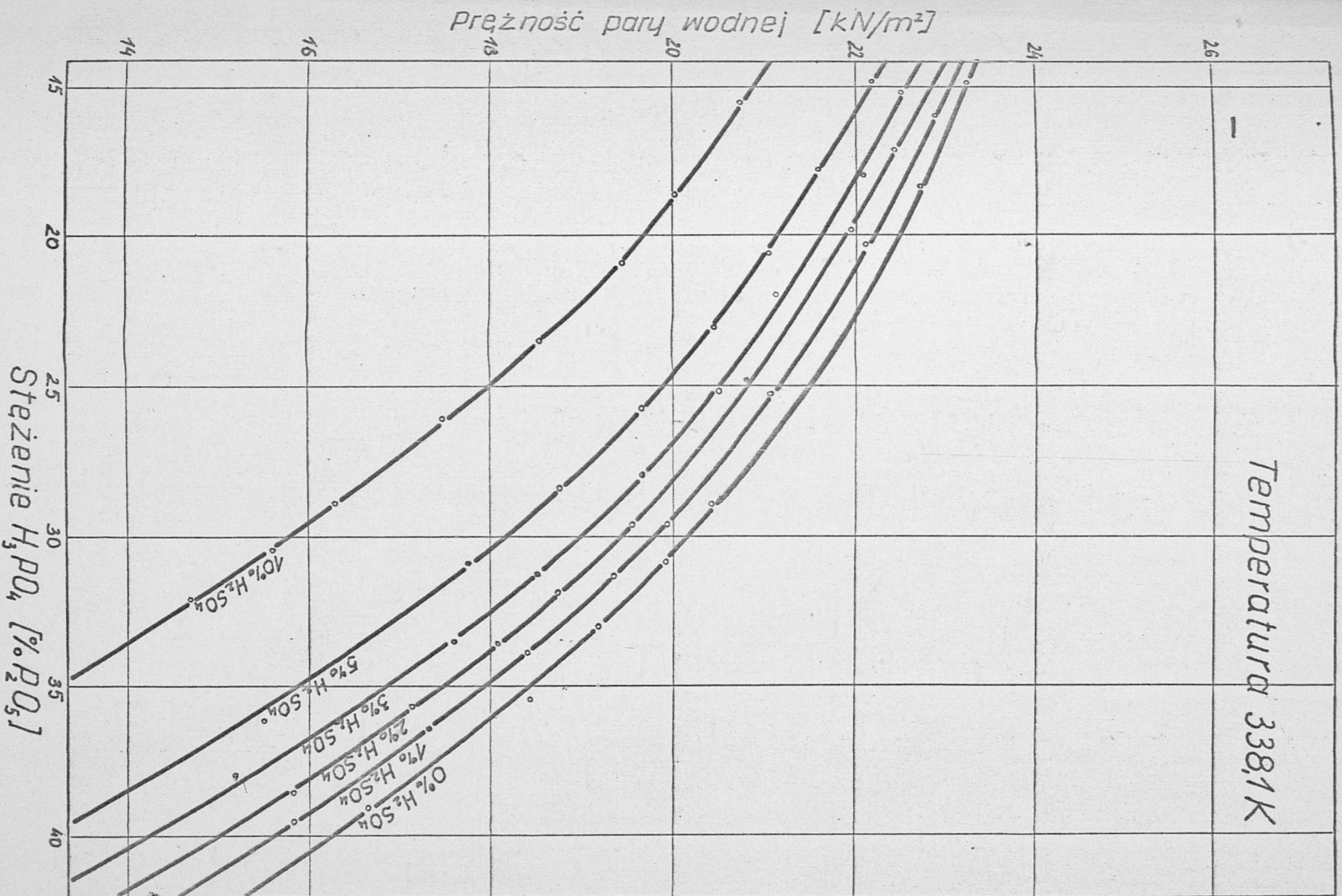
Lp	Temp.	328,1		333,1		338,1		343,1		348,1		353,1		358,1	
	[K]														
	$\frac{H_3PO_4}{\%P_2O_5}$	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}	p_{H_2O}	a_{H_2O}
1	15,6	12998,89	0,8260	16571,92	0,8321	20878,22	0,8347	26264,43	0,8432	32730,55	0,8492	40556,55	0,8567	49955,75	0,8640
2	18,6	12505,60	0,7948	15878,55	0,7972	20024,96	0,8010	25264,52	0,8108	31463,99	0,8162	38810,03	0,8198	47515,96	0,8219
3	20,9	12038,98	0,7650	15252,04	0,7657	19451,68	0,7780	24264,60	0,7803	30264,09	0,7850	37570,14	0,7936	46062,75	0,7968
6	23,5	11492,36	0,7303	14745,41	0,7391	18545,09	0,7416	23211,36	0,7449	28957,54	0,7513	35890,28	0,7582	43956,26	0,7605
5	26,1	10879,07	0,6913	13825,49	0,6940	17465,18	0,6985	21878,14	0,7021	27344,34	0,7095	33783,79	0,7153	41623,13	0,7201
6	28,9	10119,14	0,6430	12865,57	0,6460	16291,95	0,6516	20478,26	0,6572	25531,16	0,6623	31703,97	0,6698	38796,70	0,6711
7	30,6	9692,51	0,6159	12305,62	0,6179	15598,67	0,6239	19598,33	0,6289	24384,54	0,6324	30117,44	0,6362	36930,19	0,6389
8	32,2	9172,55	0,5829	11639,01	0,5844	14692,08	0,5876	18438,43	0,5915	22931,38	0,5949	28690,89	0,6057	35077,02	0,6069



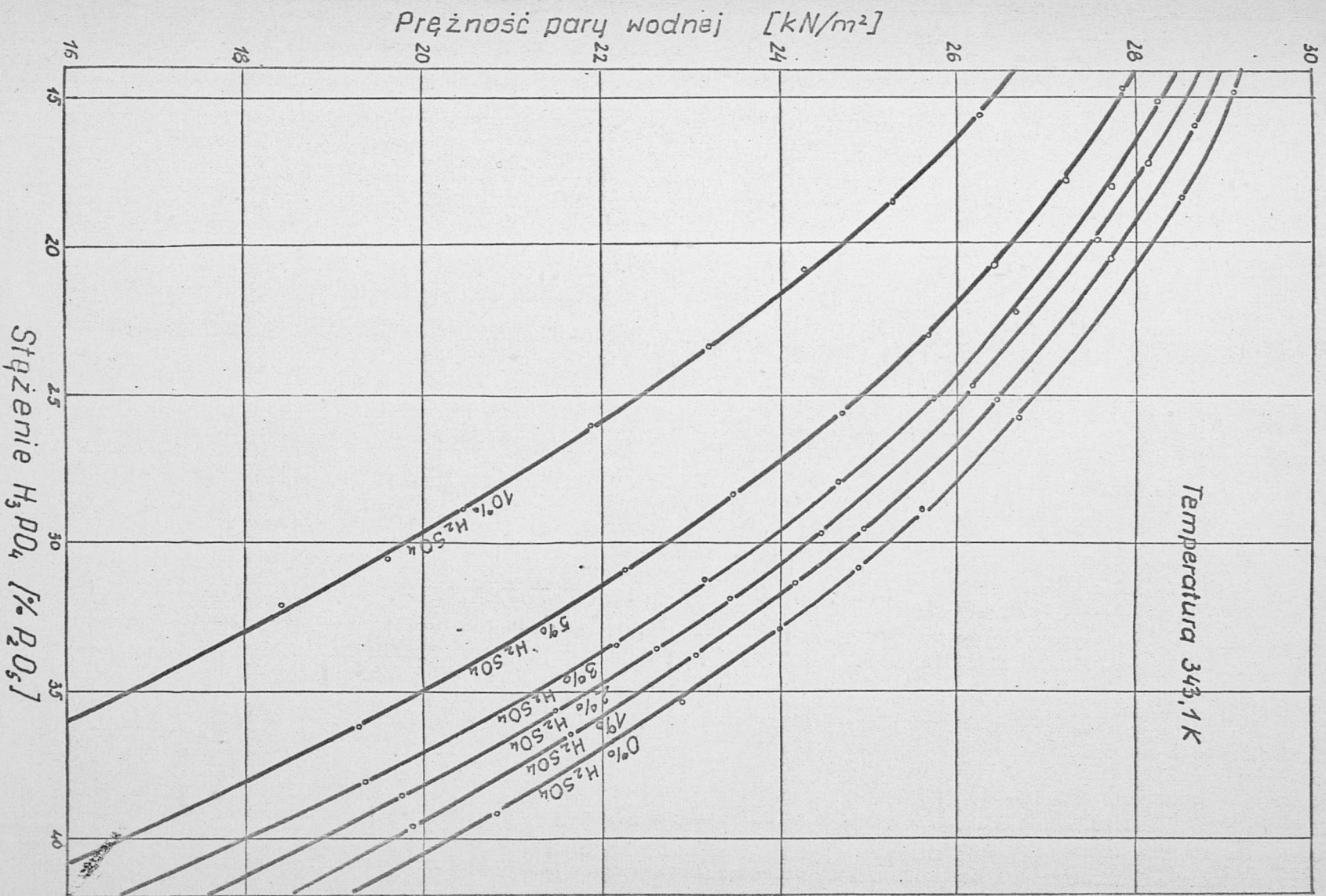
Rys. 14. Izotermy prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 328,1 K



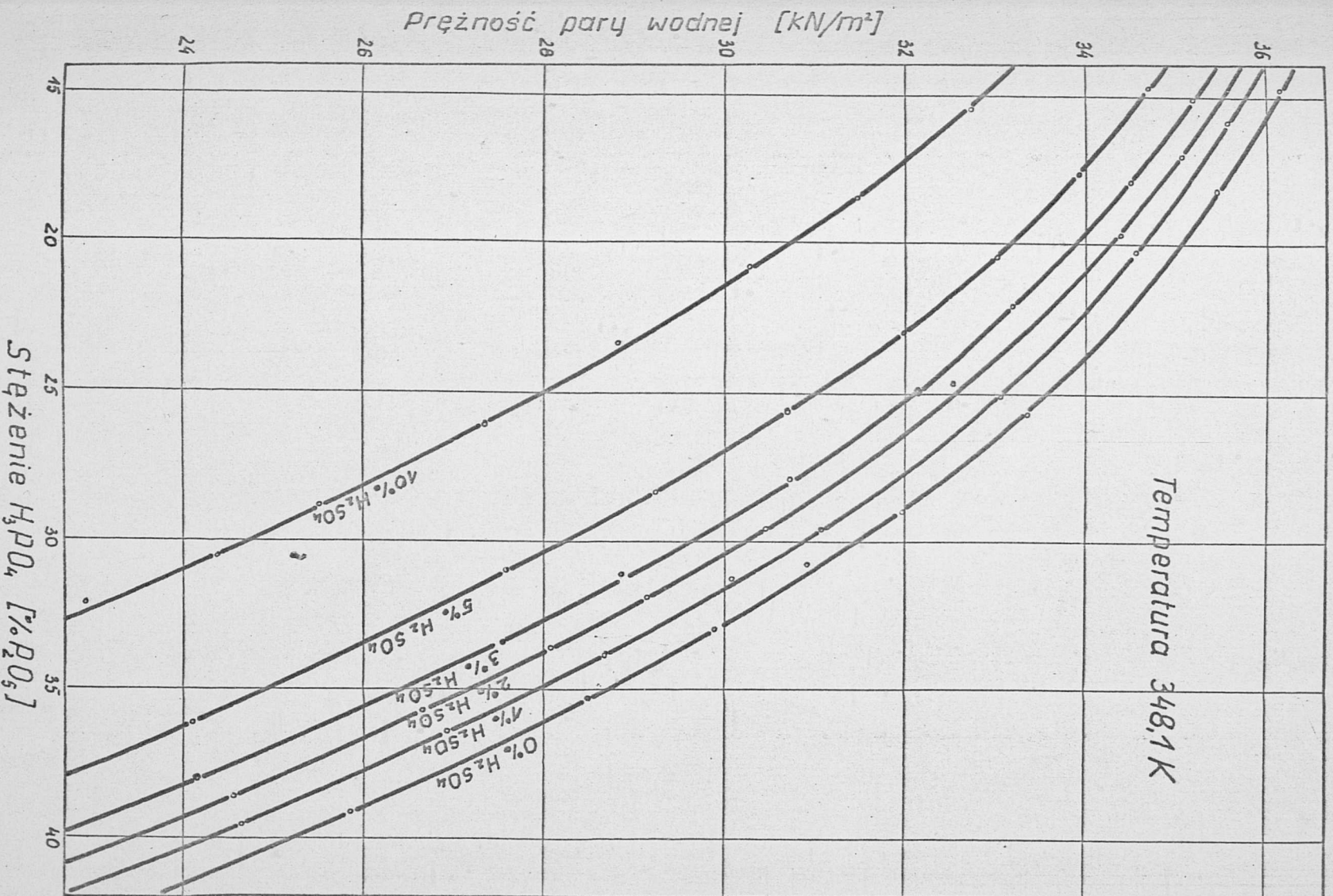
Rys.15. Izotermy prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 333,1 K



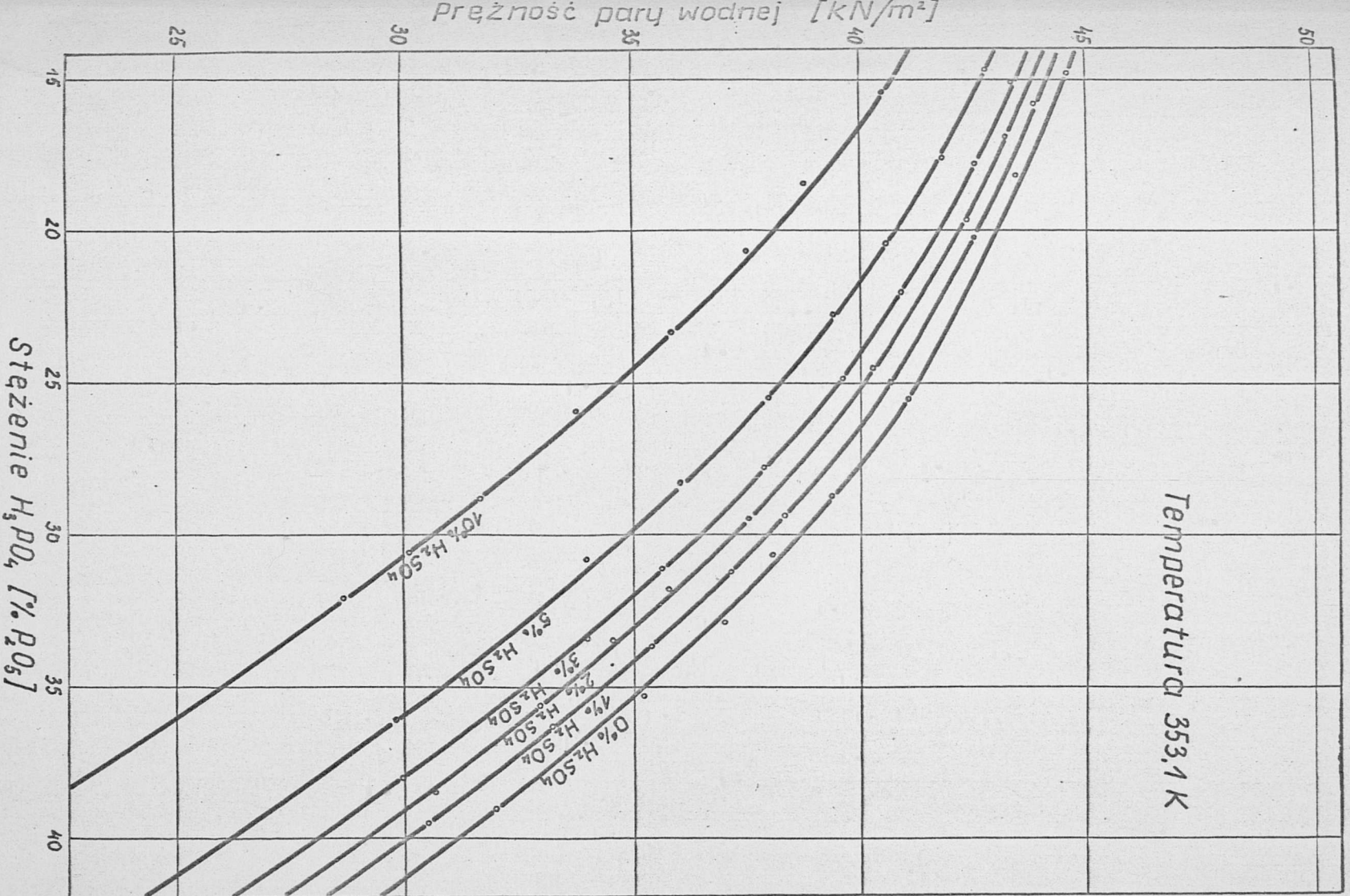
Rys. 16. Izotermy prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 338,1 K



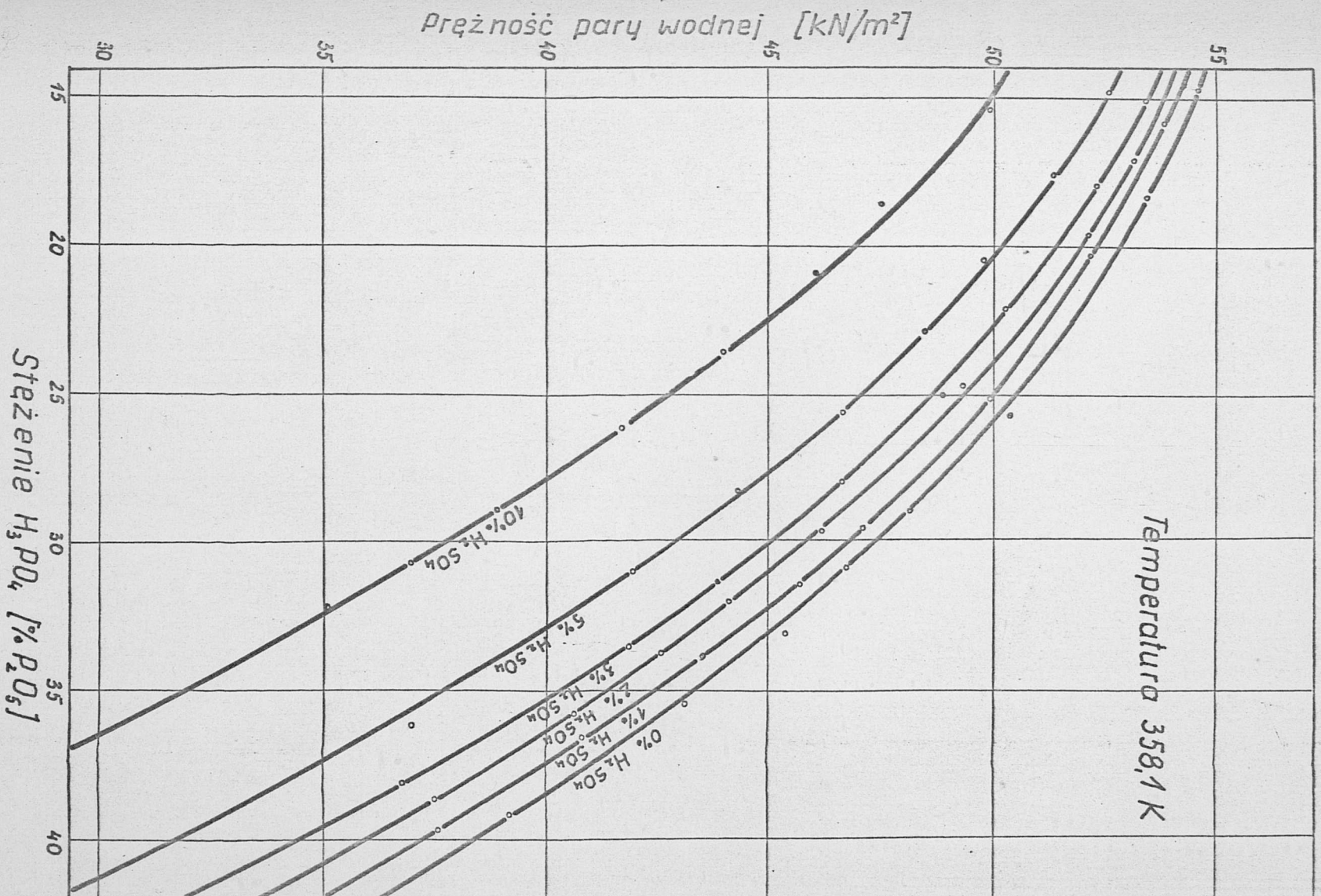
Rys. 17. Izotermy prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 343,1 K



Rys. 18. Izotermny prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 348,1 K



Rys. 19. Izotermy preężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 353,1 K



Rys. 20. Izotermy prężności pary wodnej nad kwasem fosforowym i mieszaninami kwasu fosforowego z kwasem siarkowym dla temperatury 358, 1 K

7.1. Wyznaczanie prężności pary wodnej nad układami trójskładnikowymi

Dysponując danymi prężności pary wodnej nad układami: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [83] /roztwory izotoniczne/ można wyliczyć prężności pary wodnej nad układem $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ posługując się empirycznym równaniem [16] :

$$z = x_1 + k x_2 \quad /12/$$

gdzie:

z - tzw. zastępczy ułamek molowy H_3PO_4 ,

x_1, x_2 - ułamki molowe odpowiednio H_3PO_4 i H_2SO_4 w mieszaninie trójskładnikowej.

Stała k wynosi w przybliżeniu 1,9 dla zakresu temperatur 313 - 373 K i wyraża się zależnością:

$$k = \frac{/x_{1A}/T_p}{/x_{2B}/T_p} \quad /13/$$

gdzie: x_{1A} - ułamek molowy H_3PO_4 w izotonicznym roztworze A kwasu fosforowego,

x_{2B} - ułamek molowy H_2SO_4 w izotonicznym roztworze B kwasu siarkowego

Z wyliczonej wartości z dla dowolnych mieszanin trójskładnikowych, z krzywej w układzie: $p_{\text{H}_2\text{O}}$ - ułamek molowy H_3PO_4 dla czystych roztworów kwasu fosforowego można odczytać wartość prężności pary. Można też inaczej. Znając wartość zastępczego ułamka molowego i po przeliczeniu go na wartość stężenia procentowego izotonicznego roztworu H_3PO_4 , z odpowiedniej izotermy /rys.14 - 20 / należy odczytać prężność

pary wodnej.

Jak wynika z poniższej tabeli, wartości prężności pary
wyliczone z zależności /12/ w dobrym przybliżeniu/ z dokład-
nością 1 - 2 % / są zgodne z wartościami znalezionymi doś-
wiadczalnie.

Prężności pary wodnej nad mieszaninami kwas fosforowy - kwas
siarkowy - woda zmierzone oraz wyliczone w zależności /12/

Lp	Stężenie		Z	Prężność pary wodnej $p_{H_2O} \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$					
	H_3PO_4	H_2SO_4		Temperatura 343,1 K			Temperatura 358,1 K		
	$\%P_2O_5$	$\%$		Zmierzona	Wyliczona	Różnica	Zmierzona	Wyliczona	Różnica
1	16,0	1	0,0726	27,7576	27,7976	-0,0400	52,1289	52,1556	-0,0267
2	31,4	1	0,1305	24,1979	24,1979	0	45,6494	45,3561	+0,2933
3	32,0	2	0,1416	23,4647	23,3313	-0,1334	44,0896	43,8896	+0,2000
4	35,8	2	0,1687	21,4782	21,4648	+0,0134	40,5432	40,3966	+0,1466
5	25,1	3	0,1071	25,7445	25,7578	-0,0133	48,8225	48,2359	+0,5866
6	31,3	3	0,1444	23,1447	23,1980	-0,0533	43,7963	43,5963	+0,2000
7	25,7	5	0,1235	24,7179	24,6779	+0,0400	46,6494	56,2627	+0,3867
8	31,0	5	0,1577	22,2514	22,2248	+0,0266	41,8631	41,8631	0
9	30,6	10	0,1964	19,5983	19,6383	-0,0400	36,9302	37,0102	-0,0800
10	32,2	10	0,2101	18,4384	18,6917	-0,2533	35,0770	35,3703	-0,2933

8. Równowaga dwuwodnian - α -półwodzian* w roztworach kwasu fosforowego i w mieszaninach kwasu fosforowego z kwasem siarkowym

Należy stwierdzić, na podstawie znajomości dokładności stosowanej tutaj metody, że mierzone wartości prężności pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego są obarczone błędem nie większym niż 1 %, co pozwala na stosunkowo dokładne wyliczenie temperatury równowagi.

Znając wartości prężności pary wodnej /aktywności wody/ nad czystym kwasem fosforowym i mieszaninami: kwas fosforowy - kwas siarkowy - woda w różnych temperaturach, można wyznaczyć temperatury przejścia dwuwodnian - α -półwodzian* dla poszczególnych roztworów kwasu fosforowego /tabela 12 - 13/. Temperatury przejścia wyznacza się graficznie przez wykreślenie funkcji $Y = f/T$ /równanie 6, str.21/; dla wartości $Y=0$ znajduje się temperaturę przejścia.

Tabela 12

Wyznaczenie temperatur przejścia dwuwodnian - α -półwodnian* dla
czystych roztworów kwasu fosforowego

Lp	P ₂ O ₅ [%]	Wartości funkcji Y dla temperatur [K]							Tempe- ratura przej- ścia [K]
		328,1	333,1	338,1	343,1	348,1	353,1	358,1	
1	14,9	+0,4561	+0,3909	+0,3263	+0,2611	+0,2012	+0,1423	+0, 0806	364,4
2	18,4	+0,4264	+0,3667	+0,3013	+0,2418	+0,1810	+0,1193	+0,0578	362,8
3	25,8	+0,3597	+0,2979	+0,2332	+0,1745	+0,1195	+0,0596	+0,0092	358,1
4	29,0	+0,3161	+0,2537	+0,1934	+0,1331	+0,0774	+0,0177	-0,0438	354,5
5	30,9	+0,2910	+0,2217	+0,1685	+0,1047	+0,0438	-0,0157	-0,0744	351,9
6	33,1	+0,2469	+0,1870	+0,1303	+0,0688	+0,0108	-0,0454	-0,1029	349,1
7	35,5	+0,1982	+0,1402	+0,0817	+0,0219	-0,0366	-0,0944	-0,1552	345,2
8	39,1	+0,1080	+0,0470	-0,0115	-0,0735	-0,1338	-0,1904	-0,2508	337,0
9	45,1	-0,1036	-0,1584	-0,2123	-0,2648	-0,3202	-0,3716	-0,4285	318,8

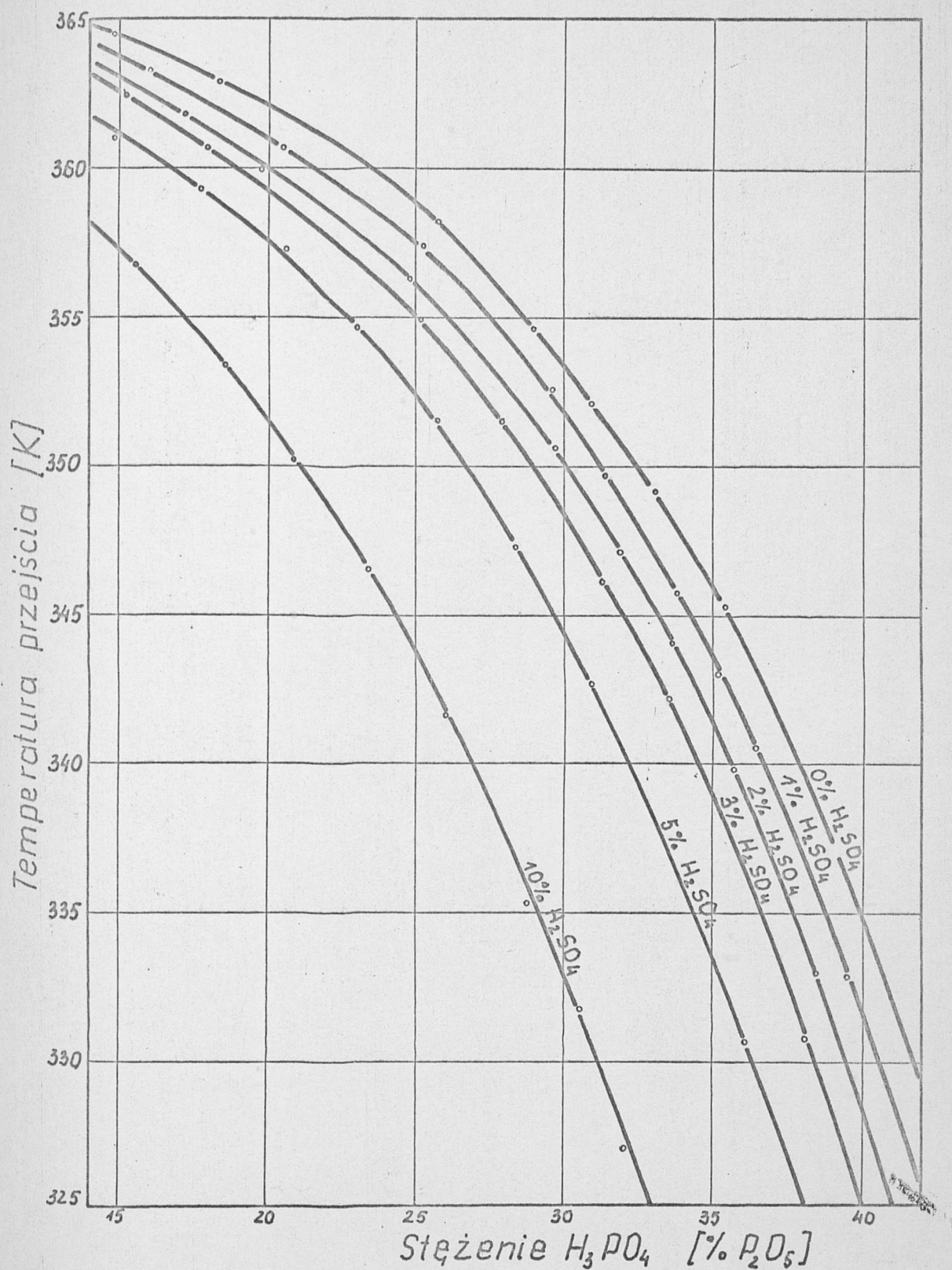
Wyznaczanie temperatur przejścia dwuwodnian - α -półwodnian*
dla mieszanin kwasów fosforowego i siarkowego

Lp	P ₂ O ₅ [%]	Wartości funkcji Y dla temperatur [K]							Temperatura
		328,1	333,1	338,1	343,1	348,1	353,1	358,1	przejścia [K]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Zawartość kwasu siarkowego w kwasie fosforowym 1 % wag.									
1	16,0	+0,4356	+0,3749	+0,3104	+0,2462	+0,1849	+0,1264	+0,0688	363,2
2	20,4	+0,4016	+0,3375	+0,2757	+0,2142	+0,1554	+0,0942	+0,0359	360,6
3	25,2	+0,3523	+0,2889	+0,2271	+0,1664	+0,1105	+0,0511	-0,0070	357,3
4	29,6	+0,2917	+0,2300	+0,1688	+0,1077	+0,0490	-0,0009	-0,0659	352,5
5	31,4	+0,2579	+0,1994	+0,1386	+0,0769	+0,0180	-0,0396	-0,0990	349,6
6	33,9	+0,2088	+0,1485	+0,0875	+0,0283	-0,0315	-0,0907	-0,1455	345,6
7	36,5	+0,1437	+0,0861	+0,0285	-0,0334	-0,0935	-0,1524	-0,2097	340,4
8	39,6	+0,0573	-0,0028	-0,0624	-0,1223	-0,1807	-0,2377	-0,2926	332,8
II. Zawartość kwasu siarkowego w kwasie fosforowym - 2 % wag.									
9	17,2	+0,4126	+0,3574	+0,2894	+0,2294	+0,1706	+0,1042	+0,0559	361,7
10	19,8	+0,3919	+0,3292	+0,2689	+0,2079	+0,1503	+0,0928	+0,0361	359,8
11	24,8	+0,3419	+0,2765	+0,2130	+0,1543	+0,0944	+0,0371	-0,0214	356,2
12	29,7	+0,2678	+0,2076	+0,1487	+0,0889	+0,0285	-0,0290	-0,0861	350,5
13	32,0	+0,2295	+0,1678	+0,1071	+0,0460	-0,0147	-0,0737	-0,1315	347,1
14	33,7	+0,1874	+0,1266	+0,0707	+0,0090	-0,0527	-0,1108	-0,1671	343,9
15	35,8	+0,1361	+0,0771	+0,0177	-0,0424	-0,1029	-0,1586	-0,2150	339,7
16	38,6	+0,0578	-0,0030	-0,0633	-0,1262	-0,1849	-0,2397	-0,2950	333,0

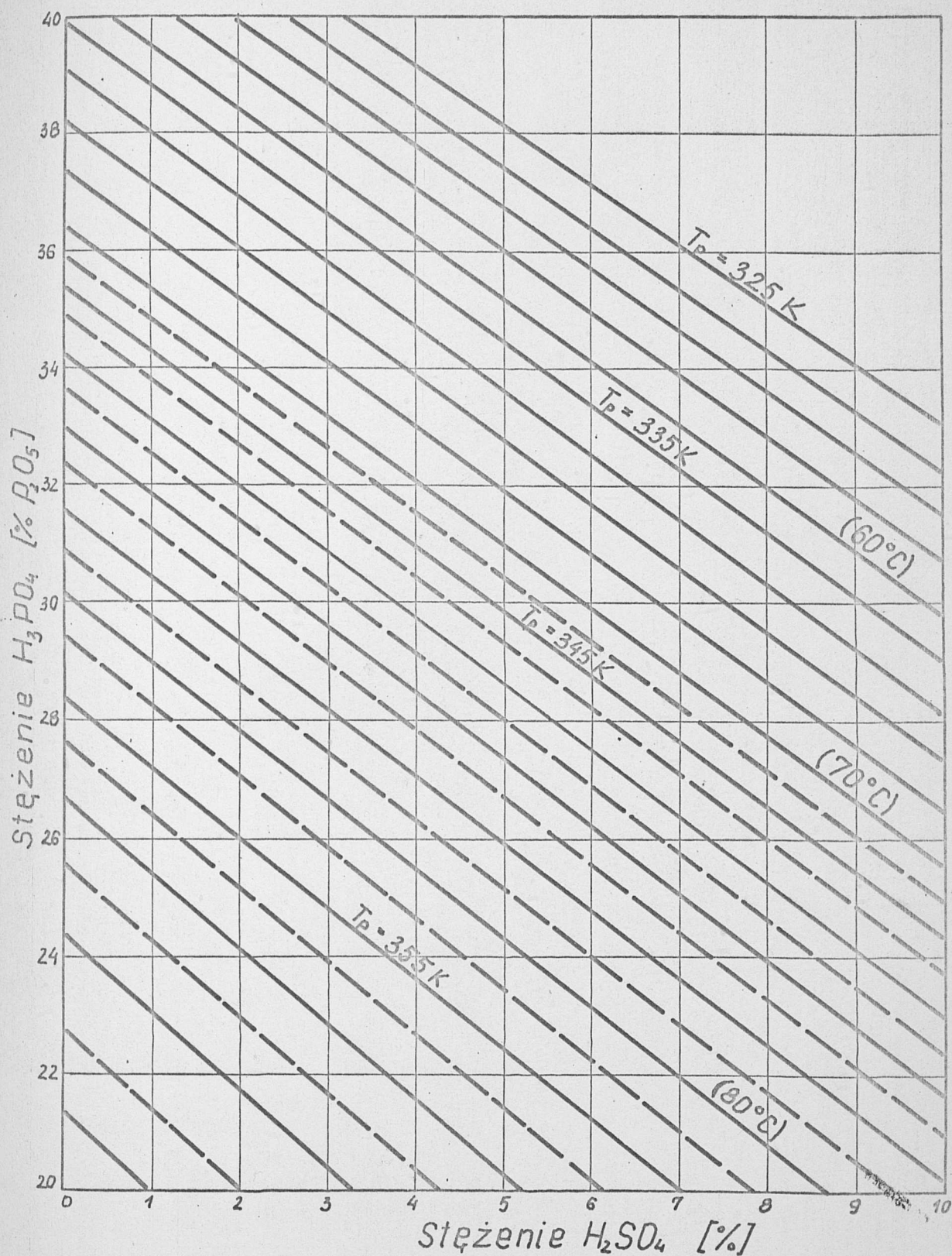
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
III. Zawartość kwasu siarkowego w kwasie fosforowym - 3 % wag.									
17	15,2	+0,4207	+0,3557	+0,2922	+0,2326	+0,1745	+0,1146	+0,0596	362,3
18	18,0	+0,3967	+0,3368	+0,2730	+0,2132	+0,1543	+0,0953	+0,0398	360,7
19	22,2	+0,3542	+0,2926	+0,2358	+0,1734	+0,1153	+0,0571	-0,0009	357,9
20	25,1	+0,3214	+0,2604	+0,1985	+0,1388	+0,0854	+0,0244	-0,0295	354,9
21	28,0	+0,2765	+0,2150	+0,1563	+0,0960	+0,0380	-0,0207	-0,0774	351,4
22	31,3	+0,2135	+0,1508	+0,0935	+0,0322	-0,0249	-0,0817	-0,1382	346,1
23	33,6	+0,1610	+0,1027	+0,0447	-0,0117	-0,0714	-0,1283	-0,1856	342,1
24	38,1	+0,0325	-0,0274	-0,0861	-0,1455	-0,2010	-0,2565	-0,3137	330,8
IV. Zawartość kwasu siarkowego w kwasie fosforowym - 5 % wag.									
25	14,8	+0,4055	+0,3423	+0,2784	+0,2187	+0,1598	+0,1015	+0,0444	361,0
26	17,8	+0,3779	+0,3122	+0,2500	+0,1950	+0,1372	+0,0787	+0,0212	359,2
27	20,6	+0,3502	+0,2846	+0,2250	+0,1649	+0,1094	+0,0486	-0,0090	357,2
28	23,0	+0,3193	+0,2563	+0,1955	+0,1363	+0,0785	+0,0198	-0,0371	354,6
29	25,7	+0,2809	+0,2166	+0,1556	+0,0981	+0,0364	-0,0180	-0,0751	351,5
30	28,4	+0,2296	+0,1658	+0,1071	+0,0472	-0,0108	-0,0702	-0,1275	347,2
31	31,0	+0,1732	+0,1094	+0,0536	-0,0069	-0,0693	-0,1296	-0,1833	342,6
32	36,2	+0,0246	-0,0322	-0,0838	-0,1444	-0,2028	-0,2590	-0,3081	330,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	V. Zawartość kwasu siarkowego w kwasie fosforowym - 10 % wag.								
33	15,6	+0,3390	+0,2790	+0,2154	+0,1592	+0,1013	+0,0470	-0,0064	356,7
34	18,6	+0,3003	+0,2362	+0,1738	+0,1200	+0,0617	+0,0028	-0,0566	353,2
35	20,9	+0,2623	+0,1959	+0,1448	+0,0817	+0,0287	-0,0297	-0,0877	350,1
36	23,5	+0,2157	+0,1605	+0,0969	+0,0352	-0,0212	-0,0753	-0,1342	346,5
37	26,1	+0,1610	+0,0976	+0,0371	-0,0239	0,0785	-0,1335	-0,1888	341,5
38	28,9	+0,0550	+0,0258	-0,0325	-0,0901	-0,1471	-0,1994	-0,2592	335,2
39	30,6	+0,0454	-0,0186	-0,0760	-0,1340	-0,1934	-0,2507	-0,3085	331,7
40	32,2	-0,0097	-0,0744	-0,1359	-0,1953	-0,2547	-0,2997	-0,3599	327,0

Uzyskane wartości temperatur przejścia dwuwodzian - α -półwodzian* przedstawiono na rysunku 21 wykreślając krzywe równowagi w zależności od temperatury i stężenia P_2O_5 dla poszczególnych zawartości kwasu siarkowego w kwasie fosforowym. Na rysunku 22 przedstawiono diagram równowag przejścia, pozwalający odczytać temperaturę przejścia dla dowolnego składu mieszanin H_3PO_4 i H_2SO_4 . Izotermy przejścia poprowadzono co 2 K /linie ciągłe/ i co 1 K /linie przerywane/.

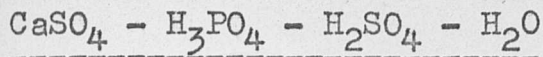


Rys.21. Krzywe równowagi przejścia dwuwodzian - Δ -półwodzian*
w układzie: $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$



Rys.22. Diagram równowag przejścia dwuwodzian - α -półwodzian*
w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

8.1. Metoda wyliczania temperatury równowagi dla układu



Wychodząc z własności roztworów izotonicznych, traktując układ $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ jako układ prosty [84], można określić a raczej wyliczyć granice równowagowych przemian gipsu i α -półwodzianu* w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego. Wiadomo bowiem, że przy zmieszaniu kilku izotonicznych roztworów elektrolitów, gdy nie zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy rozpuszczonymi składnikami /w sensie powstawania podwójnych soli lub innych połączeń/ aktywność wody w mieszaninie pozostaje bez zmian. Matematycznie można to przedstawić następującym równaniem:

$$\frac{x_1}{x_0} + \frac{y_1}{y_0} + \frac{z_1}{z_0} + \dots = 1 \quad /14/$$

gdzie:

$x_0, y_0, z_0, \dots$ - stężenia poszczególnych składników /w % wag./ w wyjściowych izotonicznych roztworach,

$x_1, y_1, z_1, \dots$ - stężenia tych składników w mieszaninie /w % wag./

Dla układu $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ równanie /14/ po przekształceniu będzie miało postać:

$$x_1 = x_0 - y_1 \frac{x_0}{y_0} \quad /15/$$

gdzie: x_0 - stężenie H_3PO_4 /w % P_2O_5 / równe równowagowemu przejściu dwuwodnian - α -półwodnian* w układzie $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ w temperaturze T,
 y_0 - stężenie H_2SO_4 /w % wag./ w izotonicznym roztworze kwasu siarkowego,
 y_1 - stężenie H_2SO_4 /w % wag./ w mieszaninie kwasów H_3PO_4 i H_2SO_4 .

Wyliczona wartość x_1 odpowiada stężeniu H_3PO_4 dla przejścia gips - α -półwodnian* w mieszaninach kwasów w temperaturze T. Dane wyliczone z równania /15/ w porównaniu z wynikami znalezionymi doświadczalnie podaje tabela 14.

Tabela 14

Równowagowe stężenie kwasu fosforowego $/x_1/$ w mieszaninie $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ wyliczone w zależności /15/ i wyznaczone doświadczalnie

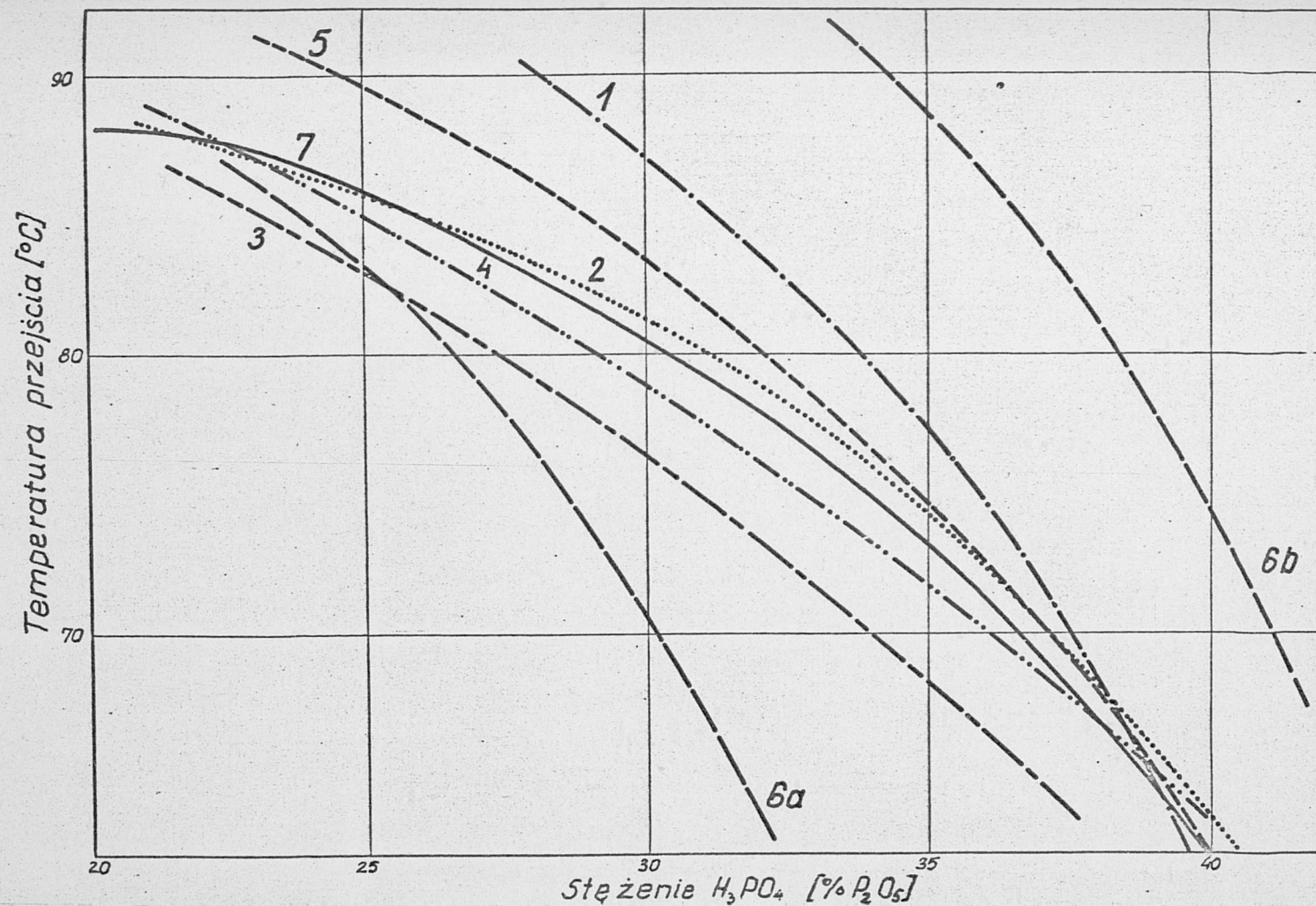
Lp	Temperatura przejścia [K]	x_0	y_0	y_1	x_1		Różnica x_1 wyl - x_1 zm.
					wyliczona	zmierzona	
1	338,1	38,8	35,9	1	37,7	37,6	+0,1
				3	35,6	35,4	+0,2
				5	33,4	33,1	+0,3
2	343,1	36,4	33,4	1	35,3	35,3	0
				3	33,1	33,1	0
				5	30,9	30,8	+0,1
3	348,1	33,8	30,5	1	32,7	32,4	+0,3
				3	30,5	30,1	+0,4
				5	27,3	27,9	-0,6
4	353,1	30,4	27,2	1	29,3	28,9	+0,4
				3	27,1	26,6	+0,5
				5	24,9	24,4	+0,5

Korzystając ze wzoru /15/ otrzymuje się wartości nieco zawyżone w porównaniu z danymi doświadczalnymi. Błąd jest nieznaczny - poniżej 2 % [26].

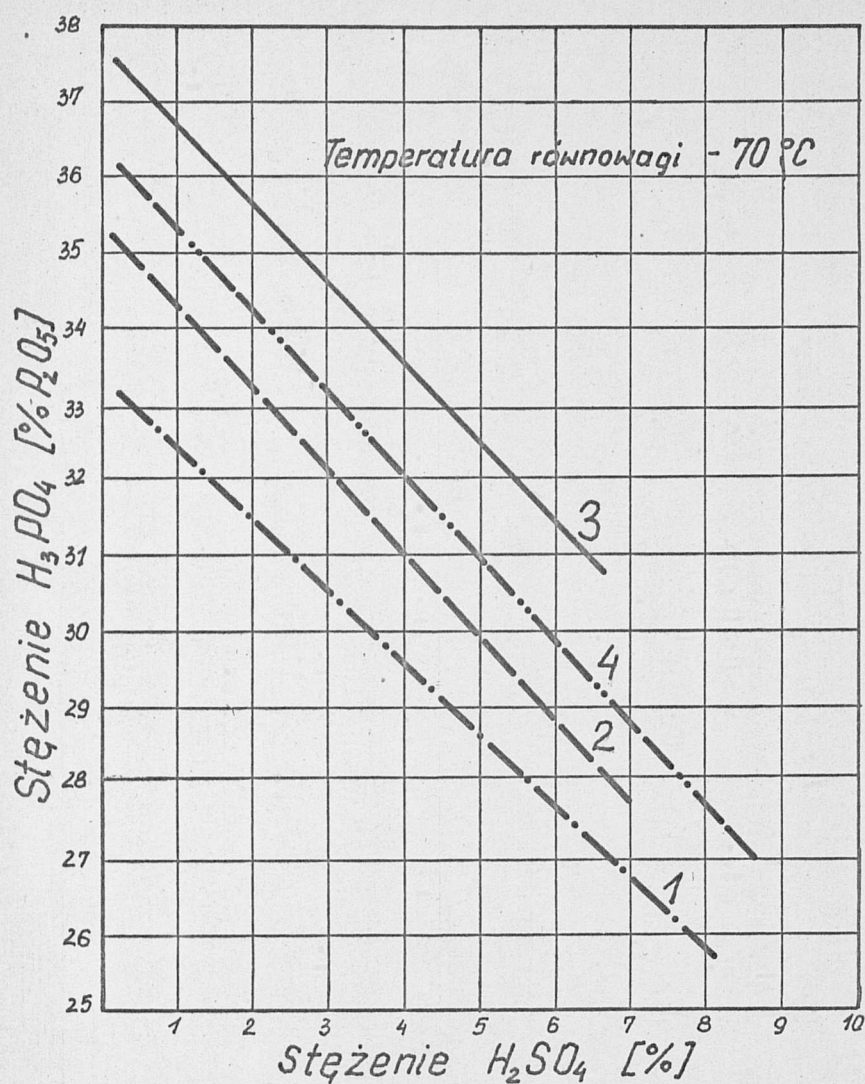
8.2. Porównanie wyników badań z danymi literaturowymi

Na rysunku 23 przedstawiono cytowane już krzywe równowagi wyznaczone przez różnych autorów /rys.5/ w porównaniu z krzywą równowagi uzyskaną doświadczalnie dla układu CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O .

Na rysunku 24 zestawiono izotermy /70°C/ przejścia dwuwodzian - α -półwodzian* w roztworach kwasu fosforowego z kwasem siarkowym według danych literaturowych /rys.8/ w porównaniu z izotermą przejścia wyznaczoną doświadczalnie.



Rys.23. Krzywe równowagi przejścia gips - α -półwodzian* dla układu $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ według: 1 - Taperowej [7,8], 2-Dahlgrena[18], 3 - Murakamiego [24] i Ikeno [17], 4- Zdanowskiego [26], 5 - Nordengrena [27], 6a i 6b - Dorr - Olivera / wg Gilberta[16]/, 7 - Badania własne



Rys.24. Izotermy przejścia $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons \alpha-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O^*$
 w układzie $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ według:
 1 - Ikeno [17], 2 - Zdanowskiego [26],
 3 - Kurtewej[29], 4 - Badania własne

9. Równowaga dwuwodnian - α -półwodzian* w roztworach
ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

W dotychczasowych badaniach nad równowagą przejść fazowych uwodnionego siarczanu wapniowego w roztworach kwasu fosforowego, przedstawionych w rozdziale 8, zajmowano się układami czystymi tzn. takimi, które zawierały tylko kwas fosforowy lub też mieszaninę kwasu fosforowego z kwasem siarkowym. W badaniach tych nie uwzględniono rozpuszczalności siarczanu wapniowego, ponieważ w obecności wolnego kwasu siarkowego jest ona niewielka.

Metodę wyznaczania temperatur przejścia na drodze termodynamicznej zastosowano również do badań nad równowagą gips - α -półwodzian* w układach zawierających, oprócz H_3PO_4 i H_2SO_4 , zanieczyszczenia, które przedostają się do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w trakcie rozkładu surowca fosforowego. Zanieczyszczenia te, /związki glinu, żelaza, fluoru, krzemu i inne/ wpływają, jak wiadomo, na warunki krystalizacji siarczanu wapniowego. Obecność obcych jonów w roztworze kwasu fosforowego powoduje zmianę aktywności wody, a to z kolei wpływa na przesunięcie krzywych równowagi.

Badanie wpływu poszczególnych jonów na równowagę przejść fazowych gips - α -półwodzian* w układach wieloskładnikowych jest kłopotliwe i długotrwałe, wymagające wielu doświadczeń. Ponadto przy tego typu badaniach /duża ilość zmiennych/, nie można otrzymać wyników obrazujących /wykreślenie lub tabelarycznie/ zależności pomiędzy wszystkimi składnikami w roztworze. Również interpretacja takich wyników nie pozwala na wyciągnięcie wniosków, który ze składników ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i w jakim stopniu /sam lub w obecności innych/

wpływa na stan równowagi, czy działanie jego jest uzależnione od obecności pozostałych składników itp.

9.1. Statystyczne planowanie doświadczeń

Jak wspomniano powyżej, tradycyjny sposób badania przebiegu procesów nastęrcza w wielu wypadkach kłopoty i to tym większe im bardziej skomplikowany jest problem badawczy. Rozwój matematycznej teorii doświadczeń ekstremalnych umożliwił wybranie optymalnej metody badania, przy częściowej znajomości procesu [85]. Efektywność nowej metody badań jest tym większa, im bardziej złożony jest układ badany. Istotny jest także fakt, że stosując nowe ujęcie rozwiązywania zadań ekstremalnych, można uzyskać model matematyczny procesu. Model ten, może być zastosowany przy wprowadzeniu sterowania automatycznego.

Matematycznie zadanie to można sformułować następująco: należy uzyskać pewne pojęcie o funkcji odpowiedzi w postaci wyrażenia:

$$\eta = / x_1, x_2, \dots, x_k / \quad /16/$$

gdzie:

η - parametr procesu podlegającego optymalizacji
/lub opisowi/,

$x_1, x_2, \dots, x_k$ - zmienne niezależne, które można zmienić podczas wykonywania doświadczeń

Jeżeli prowadzimy badanie funkcji odpowiedzi przy częściowej znajomości mechanizmu badanych zjawisk, to analityczne wyrażenie funkcji odpowiedzi jest nieznane. Dlatego też, należy ograniczyć się do przedstawienia jej w postaci wielomianu:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots /17/$$

gdzie: $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ - współczynniki regresji

Korzystając z wyników doświadczeń można określić jedynie współczynniki regresji z próbki b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} , które są tylko oceną teoretycznych współczynników regresji $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$. Równanie regresji otrzymane na podstawie doświadczenia można zapisać następująco:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots /18/$$

gdzie: $\hat{y}$ - wartość wyjściowa, przewidziana równaniem /y - ocena z próbki dla η /.

Oceny współczynników regresji można dokonać na podstawie teorii analizy regresji, opartej na współczesnych pojęciach teorii prawdopodobieństwa.

Klasyczna analiza regresji jest oparta na opracowaniu wyników tak zwanych "doświadczeń biernych". Zakłada się, że obserwuje się pewien niekierowany, spontanicznie zmieniający się proces lub wykonuje się doświadczenia w pewien dowolny sposób, wybierając punkty doświadczalne w przestrzeni czynnikowej.

9.1.1. Obliczanie współczynników regresji

W trakcie wykonywania doświadczenia czynnikowego otrzymuje się N wyników obserwacji wielkości y, zależnej od k zmiennych niezależnych $x_1, x_2, \dots, x_k$. Wyniki obserwacji można opisać wielomianem stopnia d. Ilość współczynników regresji, wyznaczo-

-nych na podstawie wyników obserwacji wynikająca z powyższych założeń, wynosi $N \geq C_{k+d}^d$.

Analiza regresji jest oparta na następujących założeniach, które muszą być spełnione:

1. Wyniki obserwacji $y_1, y_2, \dots, y_N$ są niezależnymi zmiennymi losowymi, spełniającymi rozkład normalny.
2. Wariancje

$$G_{y_u}^2; \quad u = 1, 2, \dots, N$$

są sobie równe /oceny z próbki $s_{y_u}^2$ są jednorodne/. Oznacza to, że wariancja $G_{y_u}^2$ nie zależy od wartości oczekiwanej M_{y_u} .

3. Błąd pomiaru zmiennych niezależnych można pominąć, ponieważ jest on mały w porównaniu z błędem wyznaczenia y .

Współczynniki regresji równania /18/ wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów, otrzymując w rezultacie układ tak zwanych równań normalnych /jest ich $k+1$ /, które zapisane w postaci macierzy mają postać:

$$(X^T X) B = X^T Y \quad /19/$$

po przekształceniu:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad /20/$$

gdzie:

- B - macierz kolumnowa współczynników regresji,
- X - macierz zmiennych niezależnych /macierz planowania/,
- Y - wektor obserwacji.

W celu uniknięcia nieoznaczoności w ocenie współczynników regresji należy zaplanować doświadczenia według pewnego układu, tak skonstruowanego, aby w macierzy planowania X iloczyny skalarne wszystkich wektorów kolumnowych były równe zeru. Wtedy macierz współczynników równań normalnych $X^T X$ będzie macierzą przekątną /układ równań normalnych rozpadnie się na $k + 1$ równań niezależnych/. Współczynniki regresji będą wyzna-

-czone niezależnie od siebie. Jest to tzw. planowanie ortogonalne. Do klasy planów ortogonalnych należy całkowite doświadczenie czynnikowe i jego powtarzania ułamkowe.

Wobec poczynionych założeń, z rachunku macierzowego wynika prosty wzór do obliczania współczynników regresji:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu}y_u}{N} \quad ; \quad i = 0, 1, \dots, k \quad /21/$$

Przy obliczaniu współczynników regresji należy dokonać analizy statystycznej równania regresji. Wszystkie poszczególne elementy tej analizy przedstawiono w dalszej części pracy, z wyliczeniem konkretnych wartości liczbowych dla zrealizowanego planowania ortogonalnego typu 2^{6-2} .

Jak wynika z danych literaturowych ostatnich lat, szereg opracowań badawczych zostało wykonanych przy użyciu metod statystycznego planowania doświadczeń.

Schmidt [86] w swojej pracy podaje przykłady zastosowania statystycznego doświadczeń w przemyśle chemicznym.

W technologii związków fosforowych zastosowano metody statystyczne m.in. w badaniach nad otrzymaniem różnych fosforatów wapniowych [87 - 89] czy nawozów fosforowych [90]. Zdukos [91] przedstawia badania kinetyki rozkładu fosforytu kwasem polifosforowym. Gilmanowa zastosowała aparat analizy regresji w badaniach nad rozkładem fosforytu Kara-Tau kwasem fosforowym [92] oraz w badaniach nad wpływem domieszek w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym na stopień rozkładu tego fosforytu [93].

Z wymienionych tu przykładów można sądzić o znacznym zainteresowaniu badaczy metodami statystycznymi, jak również o pełnej przydatności tych metod do badań w technologii nieorganicznej.

9.2. Temperatura równowagi przejścia gips - α -półwodzian*
jako funkcja składu roztworu kwasu fosforowego [94]

Zastosowanie w niniejszych badaniach metod statystycznych ma na celu opisanie za pomocą równania matematycznego wpływu poszczególnych jonów /jak również ich wzajemne współdziałania/ na temperaturę przejścia gips - α -półwodzian*.

W tak sformułowanym problemie badawczym zakłada się, że celem realizacji odpowiedniego planowania ortogonalnego jest znalezienie pewnego wzoru interpolacyjnego. Samo równanie regresji, w sensie jego interpretacji fizycznej, własności, szukania optimum itp., ma drugorzędne znaczenie. Jedynym warunkiem nałożonym na poszukiwany wzór interpolacyjny jest jego przydatność do obliczeń nieznanej wielkości /temperatura przejścia/ w zależności od znanych wartości zmiennych /składniki w roztworze H_3PO_4 / z błędem nie większym niż 1 %.

Określenie temperatury przejścia jako funkcji składu roztworu /sześciu zmiennych niezależnych/: ilości P_2O_5 , H_2SO_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , F i CaO przeprowadzono wykonując ćwierćpowtarzanie całkowitego doświadczenia czynnikowego typu 2^6 /planowanie ortogonalne typu 2^{6-2} /.

W tabeli 15 podano przedziały zmian, za pomocą których określa się przejście od zmiennych naturalnych /stężenia składników $C_{P_2O_5}$, $C_{H_2SO_4}$, ... w % wag./ do zmiennych kodowych $/x_1, x_2...$ /, przyjmujących na końcach przedziału wartości +1 i -1.

Ilość i zakres zmienności poszczególnych składników dobrano tak, aby były one zbliżone do składu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, który otrzymuje się w procesie dwuwodnianym.

Tabela 15

Określenie temperatury przejścia dwuwodnian -
- α -półwodzian* jako funkcji składu roztworu

Składniki C_i [% wag.]	P_2O_5	H_2SO_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	F /zawarty w H_2SiF_6 /
Poziom podstawowy / $x_i=0$ /	30	2	1	0,25	0,05	2
Przedział zmian	5	1	1	0,25	0,05	1
Poziom wyższy / $x_i=+1$ /	35	3	2	0,50	0,10	3
Poziom niższy / $x_i=-1$ /	25	1	0	0	0	1
Kodowe symbole zmiennych	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6

Mieszaniny badanych roztworów przyrządzano z następujących roztworów wyjściowych:

1. Kwas fosforowy cz.d.a. - 85 % H_3PO_4 .
2. Kwas siarkowy cz.d.a. - roztwór ok.45 %-wy.
3. Roztwór fosforanu żelazowego w kwasie fosforowym.

Roztwór ten otrzymano przez rozpuszczenie żelaza ARMC0 /lub żelaza zredukowanego wodorem/ w kwasie fosforowym.

Po przesączeniu roztwór zawierał około 7 % Fe_2O_3 i ok.30% P_2O_5 .

4. Roztwór fosforanu glinowego w kwasie fosforowym.

Roztwór AlPO_4 otrzymano przez rozpuszczenie w kwasie fosforowym folii glinowej, uprzednio oczyszczonej i odtłuszczonej rozpuszczalnikami organicznymi. Po odsączeniu zanieczyszczeń roztwór zawierał ok. 7 % Al_2O_3 i ok. 30 % P_2O_5 .

5. Kwas fluorokrzemowy cz. - około 40 % H_2SiF_6 .

Przez odpowiednie dozowanie wyżej wymienionych roztworów i wody destylowanej oraz przez wprowadzenie jonów wapniowych w postaci siarczanu wapniowego $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uzyskano mieszaniny o zakładanych stężeniach poszczególnych składników.

Ilość jonów siarczanowych, pochodzących z rozpuszczonego $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ została uwzględniona, po przeliczeniu na wolny kwas siarkowy, w ogólnej ilości kwasu siarkowego w badanym roztworze /zmienna x_2 /.

Zmienna x_6 - to ilość kwasu fluorokrzemowego, w przeliczeniu na fluor, w roztworze. Nie rozpatrywano, z punktu widzenia planowania, oddzielnego wpływu fluoru i SiO_2 na temperaturę przejścia a tylko sam wpływ fluoru, ponieważ ilość SiO_2 /z H_2SiF_6 / jest jednoznacznie określona ilością fluoru w roztworze. Jednak ocena tego wpływu, jaka wynika z realizacji planowania, jest oceną łączną efektu oddziaływania na równowagę dwuwodnian - α -półwodzian* fluoru i SiO_2 .

Macierz planowania ortogonalnego typu 2^{6-2} z kontrastem określającym $I = x_1 x_2 x_3 x_5 = x_1 x_2 x_4 x_6 = x_3 x_4 x_5 x_6$ i wyniki obliczeń podano w tabeli 16.

Dla każdego z szesnastu badanych układów zmierzone zostały prężności pary wodnej w zakresie temperatur 338 - 358 K /co 5 K/ i wyznaczone graficznie temperatury przejścia dla wyliczonych wartości funkcji $Y = f/a_{\text{H}_2\text{O}}$ / w poszczególnych temperaturach /tabela 17/.

Pomiar	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_1x_5	x_1x_6	x_3x_4	x_3x_6	Tempera- tura przejścia [K]
1	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	357,3
2	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	336,1
3	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	334,3
4	+	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	353,8
5	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	340,8
6	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	-	338,4
7	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	351,8
8	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	+	354,7
9	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	337,3
10	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	356,9
11	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	354,5
12	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	331,0
13	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	337,0
14	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	342,4
15	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	354,0
16	+	-	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	352,6
Współ- czynniki regresji b_i	72,706	-8,644	-1,831	-0,631	-0,119	-0,069	-1,631	-0,656	-0,306	+0,081	-0,119	-0,356	-0,156	-0,144	
Błąd pomiaru	$s_y = 0,23$		$s_{b_1} = 0,0575$		$f = 16$										

Dane doświadczalne do wyznaczenia temperatury przejścia w macierzy planowania /tabela 16/

Lp.	338,1			343,1			348,1			353,1			Temperatura przejścia [K]
	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	
1	20984,88	0,8201	+0,2196	26331,10	0,8257	+0,1614	32863,87	0,8526	+0,1052	40063,26	0,8462	+0,0345	357,3
2	16438,60	0,6575	-0,0235	20638,24	0,6623	-0,0822	25531,16	0,6623	-0,1471	31637,31	0,6683	-0,2015	336,1
3	16091,96	0,6436	-0,0449	20224,95	0,6491	-0,1025	24997,87	0,6485	-0,1683	31010,70	0,6552	-0,2213	334,3
4	20264,94	0,8103	+0,1856	25371,18	0,8142	+0,1241	31623,99	0,8203	+0,0668	38996,68	0,8238	+0,0076	353,8
5	17425,18	0,6970	+0,0348	21798,15	0,6992	-0,0276	27117,69	0,7033	-0,0870	33450,49	0,7065	-0,1460	340,8
6	16971,89	0,6788	+0,0083	21224,86	0,6811	-0,0543	26411,10	0,6851	-0,1133	32623,89	0,6891	-0,1708	338,4
7	19824,98	0,7929	+0,1637	25197,86	0,8087	+0,1174	30904,04	0,8018	+0,0437	38030,77	0,8036	-0,0173	357,8
8	20438,26	0,8173	+0,1941	25611,16	0,8219	+0,1335	31970,62	0,8293	+0,0778	39343,32	0,8310	+0,0163	354,7
9	16691,91	0,6676	-0,0083	20918,22	0,6713	-0,0688	25957,80	0,6735	-0,1306	32130,60	0,6788	-0,1860	337,3
10	20878,22	0,8350	+0,2155	26157,78	0,8393	+0,1547	32663,90	0,8473	+0,0992	40223,25	0,8497	+0,0387	356,9
11	20411,60	0,8163	+0,1929	25557,83	0,8201	+0,1315	31903,95	0,8277	+0,0757	39276,66	0,8295	+0,0147	354,5
12	15478,68	0,6190	-0,0838	19491,68	0,6254	-0,1395	24131,28	0,6260	-0,2035	29930,76	0,6311	-0,2570	331,0
13	16665,25	0,6664	-0,0099	20878,22	0,6700	-0,0707	25931,13	0,6726	-0,1317	32077,27	0,6776	-0,1877	337,0
14	17731,82	0,7093	+0,0523	22198,11	0,7123	-0,0094	27624,32	0,7166	-0,0684	34010,44	0,7185	-0,1292	342,4
15	20278,28	0,8110	+0,1862	25397,84	0,8150	+0,1252	31690,64	0,8220	+0,0688	39036,68	0,8247	+0,0087	354,0
16	20024,96	0,8010	+0,1738	25024,54	0,8031	+0,1105	31250,68	0,8105	+0,0548	38463,40	0,8125	-0,0060	352,6

W poszukiwaniu wzoru interpolacyjnego ograniczono się do wyrazów liniowych i współdziałań pierwszego rzędu, pominięto dwa współdziałania drugiego rzędu $x_1x_3x_6$ i $x_2x_3x_6$, których nie uwzględniono w dalszej części obliczeń, zakładając, że są one nieistotne.

9.3. Analiza statystyczna równania regresji

Analizę statystyczną równania regresji wykonano na podstawie zależności podanych w punkcie 9.1. niniejszej pracy oraz w oparciu o rachunek prawdopodobieństwa i statystykę matematyczną [95 - 97].

9.3.1. Współczynniki regresji planowania 2^{6-2}

Poszczególne współczynniki regresji zostały wyliczone ze wzoru 21 na podstawie macierzy planowania /tabela 16/.

9.3.2. Wariancja funkcji odpowiedzi

Wariancję zmiennej zależnej y/y - temperatura przejścia gips - α -półwodzian*/ określono na podstawie 10 pomiarów wykonanych w środku doświadczenia czynnikowego. Wariancja y z próbki przedstawia się zależnością:

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}$$

/22/

gdzie: y_i - wartość temperatury przejścia w i -tym pomiarze,
 $\bar{y}$ - wartość średnia temperatury przejścia,
 n - liczba pomiarów / $n=10$ /.

Powyższe wyrażenie jest estymatorem zarówno zgodnym jak i nieobciążonym wielkości σ_y^2 jest również estymatorem asymptotycznie najefektywniejszym wielkości σ_y^2 .

Liczba stopni swobody związana z wariancją s_y^2 wynosi 9 a wyznaczona wartość liczbowa wariancji równa się 0,053. Stąd błąd wyznaczenia wartości zmiennej zależnej $s_y = 0,23$.

9.3.3. Wariancja i kowariancja współczynników regresji

Wariancja $\sigma_{b_i}^2$ charakteryzuje błędy w oznaczeniu współczynników regresji a kowariancja $\text{cov}_{b_i b_j}$ określa zależność statystyczną między współczynnikami regresji. Wariancję współczynników regresji wyznaczają elementy przekątne macierzy odwrotnej $(X^T X)^{-1}$ /tzw. macierz dyspersji/, zaś kowariancję - elementy nieprzekątne tej macierzy.

Przy planowaniu ortogonalnym macierz dyspersji staje się przekątną, w tym przypadku wszystkie współczynniki regresji są wyznaczone niezależnie od siebie i okazuje się, że wszystkie kowariancje są równe zeru:

$$\sigma_{b_i}^2 = c_{ii} \sigma_y^2 \quad /23/$$

$$\text{cov}_{b_i b_j} = c_{ij} \sigma_y^2 = 0 ; \quad i \neq j ; \quad i, j = 0, 1, \dots, k \quad /24/$$

Wartość c_{ii} równa się odwrotności liczby pomiarów, stąd wzór /23/ przyjmie postać:

$$\sigma_{b_i}^2 = \frac{\sigma_y^2}{N} ; \quad i = 0, 1, \dots, k \quad /25/$$

a warjancja z próbki:

$$s_{b_i}^2 = \frac{s_y^2}{N} \quad /26/$$

Wstawiając wartość wariancji z próbki zmiennej y do powyższego wzoru, otrzymuje się wariancję współczynników regresji, która równa się 0,00331. Błąd wyznaczenia współczynników regresji s_{b_i} wynosi 0,0575. Wartość ta jest stała dla wszystkich współczynników regresji.

9.3.4. Ocena istotności współczynników regresji

Oceny istotności współczynników regresji /sprawdzenie hipotezy zerowej $\beta_i = 0$ / można dokonać przy pomocy testu t Studenta, obliczając wartości t_i dla poszczególnych wartości współczynników regresji ze wzoru:

$$t_i = \frac{b_i - \beta_i}{s_{b_i}} = \frac{b_i - 0}{s_{b_i}} = \frac{b_i \sqrt{N}}{s_y} \quad /27/$$

Wartości t_i porównuje się następnie z wartością krytyczną t z tablic rozkładu Studenta dla liczby stopni swobody, która była użyta do określenia błędu doświadczenia $s_y/f=9/$.

Wartość krytyczna $t_{0,1;9} = 1,833$.

Stwierdzono, że współczynniki b_5 i b_{14} są do pominięcia; wartości $t_5 = 1,2$ i $t_{14} = 1,4$ są niższe od wartości krytycznej /przyjęcie hipotezy zerowej $\beta_i = 0$ /.

Do oceny istotności współczynników regresji można stosować również test F , wyniki przy tym nie ulegną zmianie, gdyż między testami F i t zachodzi prosta zależność:

$$F(1, f_2) = t^2(f_2) \quad /28/$$

9.3.5. Równanie regresji

Po uwzględnieniu wyżej przedstawionych czynników analizy statystycznej /p.9.3.1.-9.3.4/ równanie regresji, uzyskane z planowania ortogonalnego typu 2^{6-2} , przyjmie postać:

$$y = 345,866 - 8,644 x_1 - 1,831 x_2 - 0,631 x_3 - 0,119 x_4 - \\ - 1,631 x_6 - 0,656 x_1 x_2 - 0,306 x_1 x_3 - 0,119 x_1 x_5 - \\ - 0,356 x_1 x_6 - 0,156 x_3 x_4 - 0,144 x_3 x_6 \quad /29/$$

9.3.6. Sprawdzenie hipotezy o adekwatności przedstawienia wyników badań wielomianem pierwszego stopnia

Dalszy etap analizy równania regresji polega na sprawdzeniu hipotezy zerowej: suma wszystkich współczynników regresji β_{ii} przy wyrazach kwadratowych x_i^2 jest równa zero. W celu sprawdzenia tak postawionej hipotezy, należy wykonać dodatkowe pomiary w środku doświadczenia $/x_1=0, x_2=0, \dots, x_6=0/$ i obliczyć średnią $\bar{y}_0$. Taki sposób oceny nieliniowości oparty jest na tym, że wyraz wolny /współczynnik regresji $b_0/$ obliczany w doświadczeniu czynnikowym ze wzoru:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N x_{0u} y_u}{N} = \frac{\sum_{u=1}^N y_u}{N} = \bar{y}_f \quad /30/$$

jest łączną oceną nieznannej wartości współczynnika β_0 i sumy nieznananych wartości współczynników β_{ii} przy wyrazach kwadratowych $/b_0 \rightarrow \beta_0 + \sum \beta_{ii}/$, gdyż elementy kolumny x_0 w macierzy planowania są nieodróżnialne od kolumn x_i .

Stąd różnica $\bar{y}_f - \bar{y}_0$ może służyć za pewną miarę krzywizny powierzchni.

Zmierzona w środku doświadczenia wartość $\bar{y}_0$ wynosi 347,2.
Różnica:

$$\Delta = \bar{y}_f - \bar{y}_0 \quad /31/$$

wynosi 1,4, a więc jest większa od błędu pomiaru s_y . Stąd wniosek, że istotne są w równaniu regresji również wyrazy kwadratowe typu x_i^2 .

Negatywny wynik sprawdzenia powyższej hipotezy można wytłumaczyć między innymi tym, że założone przedziały zmian niektórych zmiennych są zbyt duże w porównaniu z pozostałymi /głównie zmienna x_1 - tj. ilość P_2O_5 w roztworze/. Przedziały zmian poszczególnych zmiennych zostały wybrane tak, aby obejmowały takie zakresy tych zmiennych /stężenia składników/, z jakimi mamy do czynienia w różnych odmianach procesu dwuwodnianowego. Zawężenie przedziałów zmian spowodowałoby nieprzydatność poszukiwanego wzoru interpolacyjnego do obliczeń, choć niewątpliwie poprawiłoby to dokładność równania.

Dlatego też, nie zmieniając już raz założonych wartości przedziałów zmian, jak również nie rozszerzając równania o wyrazy kwadratowe, wprowadzono poprawkę, równą co do wartości wyrażeniu /31/. Dla zakresu zmiennych niezależnych w pobliżu środka doświadczenia - a w takim zakresie otrzymuje się zwykle ekstrakcyjny kwas fosforowy - do wartości wyliczonej y z równania /29/ dodano poprawkę Δ .

W tabeli 18 podano wykonane dodatkowo pomiary sprawdzające dla dowolnie wybranych zmiennych niezależnych z przedziału zmian /poz.1-5/ oraz dla zmiennych x_4 i x_6 , tj. ilości Al_2O_3 i F

w roztworze, poza przedziałem zmian /poz.6,7/. W tabeli 19 podano dane doświadczalne wyznaczenia temperatur przejścia dla poszczególnych składów roztworu kwasu fosforowego.

Tabela 18

Wyniki pomiarów sprawdzających wyznaczenie temperatur przejścia dwuwodnian - α -półwodzian* z równań interpolacyjnych

Lp	Skład roztworu kwasu fosforowego, [% wag.]					Temperatura przejścia, [K]			Błąd wyznaczenia T_p z równania /33/ [%]
	P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	Wyznaczona doświadczalnie	Wyliczona		
							z rów. /29/	z rów. /33/	
1	26	1,5	1,5	0,3	1,5	354,7	353,9	353,3	0,7
2	32	1,8	1,8	0,2	1,8	343,6	342,5	343,9	0,4
3	28	2,6	0,8	0,4	2,5	348,8	347,7	349,1	0,4
4	33	2,5	1,6	0,4	1,6	341,2	339,5	340,9	0,4
5	31	2,6	1,7	0,3	2,3	343,7	341,8	343,2	0,7
6	32	1,6	0,8	1,0	0,5	347,0	345,6	347,0	0,0
7	29	1,2	1,3	1,5	0,0	353,2	351,1	352,5	0,9

Porównanie wartości temperatur przejścia wyznaczonych doświadczalnie z wartościami wyliczonymi z równania bez poprawki /29/ i z poprawką /33/ potwierdza celowość wprowadzenia poprawki Δ .

Po wprowadzeniu poprawki Δ , zgodność wyliczonych temperatur przejścia z uzyskanymi doświadczalnie jest bardzo dobra; błąd względny nie przekracza 1% /liczony dla temperatur wyrażonych w stopniach Celsjusza-dla temperatur wyrażonych w kelwinach błąd ten jest znacznie mniejszy/.

Tabela 19

Dane doświadczalne do wyznaczenia temperatur przejścia dla
poszczególnych składów roztworu kwasu fosforowego z tabeli 18

Lp	338,1			343,1			348,1			353,1			Tempe- ratura przej- ścia [K]
	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	P_{H_2O} [N/m ²]	a_{H_2O}	Y	
1	20464,93	0,8183	+0,1955	25611,16	0,8219	+0,1335	31957,28	0,8290	+0,0773	39369,99	0,8315	+0,0170	354,7
2	17998,47	0,7198	+0,0670	22478,09	0,7215	0,0032	27997,62	0,7263	-0,0550	34597,06	0,7310	-0,1119	343,6
3	19145,04	0,7657	+0,1289	23997,96	0,7701	+0,0686	29890,79	0,7753	+0,0104	36796,87	0,7773	-0,0504	348,8
4	17491,85	0,6994	+0,0384	21918,14	0,7033	-0,0221	27237,68	0,7064	-0,0826	33663,8	0,7121	-0,1393	341,2
5	18025,13	0,7208	+0,0684	22558,08	0,7240	+0,0064	28077,61	0,7285	-0,0520	34677,05	0,7325	-0,1101	343,7
6	18745,07	0,7496	+0,1075	23438,00	0,7522	+0,0444	29197,52	0,7575	-0,0140	36010,27	0,7606	-0,0723	347,0
7	20144,95	0,8056	+0,1796	25197,86	0,8087	+0,1170	31423,99	0,8153	+0,0605	38716,71	0,8178	0	353,0

9.3.7. Równanie interpolacyjne

Równanie interpolacyjne przedstawione wzorem /29/ jest zapisane w symbolach kodowych zmiennych niezależnych. Przejście od zmiennych kodowych do zmiennych naturalnych zachodzi w myśl zależności:

$$x_i = \frac{C_i - C_{i0}}{\alpha_i} \quad /32/$$

gdzie:

x_i - zmienne kodowe,

C_i - zmienne naturalne /stężenia składników kwasu fosforowego w % wag./,

C_{i0} - poziom podstawowy,

α_i - przedział zmian.

Po zamianie kodowych symboli zmiennych niezależnych na zmienne naturalne i uwzględnieniu poprawki równanie interpolacyjne przyjmie postać:

$$\begin{aligned} T_p = & 393,08 - 1,2866 C_{P_2O_5} + 2,105 C_{H_2SO_4} + 1,649 C_{Fe_2O_3} + \\ & + 0,148 C_{Al_2O_3} + 0,649 C_F - 0,1312 C_{P_2O_5} C_{H_2SO_4} - \\ & - 0,0612 C_{P_2O_5} C_{Fe_2O_3} - 0,0712 C_{P_2O_5} C_F - 0,624 C_{Fe_2O_3} C_{Al_2O_3} - \\ & - 0,144 C_{Fe_2O_3} C_F \end{aligned} \quad /33/$$

gdzie:

T_p - temperatura przejścia [K],

$C_{P_2O_5}$, $C_{H_2SO_4}$, $C_{Fe_2O_3}$, $C_{Al_2O_3}$, C_F - ilości poszczególnych składników w roztworze kwasu fosforowego [% wag.].

Przedstawione powyżej równanie umożliwia określenie temperatury równowagi przejścia dwuwodzien - α -półwodzien* dla dowolnego składu roztworu kwasu fosforowego w zakresie stężeń metody dwuwodzienowej.

Przykładowo poddano analizie próbkę przemysłowego kwasu fosforowego i na tej podstawie wyliczono z równania temperaturę przejścia i dla porównania wyznaczono doświadczalnie tę temperaturę [98]. Skład badanego kwasu fosforowego oraz wyniki obliczeń i pomiarów zawarte są w tabeli 20.

Tabela 20

Temperatura przejścia gips - α -półwodzien* dla przemysłowego kwasu fosforowego

Skład kwasu fosforowego [% wag.]					Temperatura przejścia [K]	
P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	Wyliczona z równania	Wyznaczona doświadczalnie
28,50	3,13	0,12	0,30	1,08	349,4	350,0

9.3.8. Omówienie analizy statystycznej równania regresji

Z przeprowadzonej oceny istotności współczynników regresji wynika, że ilość CaO, czyli ilość rozpuszczonego siarczanu wapniowego w roztworze kwasu fosforowego, nie wpływa w sposób istotny na temperaturę przejścia gips - α -półwodzien*. Współczynnik regresji b_5 można pominąć.

Otrzymane równanie interpolacyjne /równanie 33/, z uwzględnieniem poprawki, umożliwia wyliczenie temperatury przejścia z zakładaną na początku dokładnością. Zostało to potwierdzone dodatkowymi pomiarami sprawdzającymi dla próbek przyrządzonych syntetycznie /tabela 18/ jak również dla próbek przemysłowego kwasu fosforowego /tabela 20/.

Wszystkie wartości temperatur przejścia dwuwodnian - α -półwodnian* zostały wyznaczone na drodze termodynamicznej, z pomiarów prężności pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego.

10. Równowaga: osad siarczanów wapniowych - roztwór
kwasu fosforowego

Wydaje się niezwykle interesujące porównanie danych uzyskanych na drodze termodynamicznej z wartościami temperatur przejścia wyznaczonych innymi sposobami.

Z przytoczonych w rozdziale 3.1. przykładów wyznaczania temperatur równowagi przejścia dwuwodnian - α -półwodzian*, a szczególnie metody Gilberta [16] i Ikeno [17], wynika problem badań kinetycznych /wpływ czasu na ustalenie się stanu równowagi/, jako decydujący etap określania temperatury przejścia. Badaniami kinetyki przejść fazowych gipsu i α -półwodzianu* zajmowało się wielu autorów. Szereg publikacji na ten temat [6, 12, 32, 34, 99 - 105] nie wyczerpuje zagadnienia, choćby dlatego, że prezentowane wyniki nie są porównywalne. Ponadto, niejednokrotnie dotyczą one wycinkowych badań, trudnych do uogólnienia. Praktyczne wykorzystanie tych danych jest ograniczone. Przyczyną tak dużych rozbieżności między danymi literaturowymi jest przede wszystkim stosunkowo mała szybkość z jaką w roztworach kwasu fosforowego zachodzi przemiana dwuwodzianu w α -półwodzian* i α -półwodzianu* w dwuwodzian. Wielu autorów stwierdza, że niejednokrotnie po wyznaczeniu temperatury przejścia nie udawało się uwodnić α -półwodzianu* mimo, że skład roztworu i temperatura wskazywały na obszar stabilności dwuwodzianu. Dla przykładu, Ikeno [17] prowadząc swoje doświadczenia nad uwadnianiem α -półwodzianu* w obszarze istnienia dwuwodzianu stwierdza, że proces uwadniania zachodzi w warunkach jego doświadczenia bardzo szybko dopiero w obecności małej ilości kryształów

dwuwodzianu jako szczepu. Tak Ikeno [17] jak i Murakami [51] uważają, że w temperaturach poniżej temperatury równowagi występuje jeszcze α -półwodzian* a odpowiedni zakres stężeń i temperatur nazywają obszarem metastabilności α -półwodzianu*. Autorzy nie określają tego obszaru, stwierdzają tylko, że uwadnianie się α -półwodzianu* jest uzależnione od składu roztworu, zawartości kwasu siarkowego, fluoru, związków powierzchniowo czynnych itp.

W poszukiwaniu właściwej metody dalszych badań nad równowagą przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian* wykorzystano wyżej cytowane dane literaturowe. W oparciu o te dane prowadzono badania, których celem miało być określenie warunków równowagi: osad siarczanów wapniowych - roztwór kwasu fosforowego w zależności od temperatury i składu roztworu.

10.1. Oznaczenie wody krystalizacyjnej w siarczanie wapniowym

Istnieje szereg metod umożliwiających identyfikację poszczególnych siarczanów wapniowych. Do metod tych należą badania termograficzne i termometryczne [106, 107], analiza termoróżnicowa [108], czy badania w podczerwieni [109-111].

Można odróżnić gips od α -półwodzianu* przez pomiar współczynnika załamania światła, gdyż dla gipsu współczynnik ten jest mniejszy od $1,540/n_1 = 1,529, n_2 = 1,520/$, dla α -półwodzianu* zaś -większy od $1,540/n_1 = 1,548, n_2 = 1,580/$ [112]. Metoda ta, obarczona jest jednakże poważnym błędem, wynikającym z przypadkowości wyboru analizowanego ziarna i nieznacznych różnic we współczynnikach załamania światła.

Najczęściej stosowanym /ponieważ jest najprostszy a zarazem dokładny/ jest sposób, oparty na oznaczeniu ilości wody krystalizacyjnej w mieszaninie wodnianów. W praktyce jest to związane z koniecznością określenia w próbkach siarczanów wody krystalizacyjnej, obok wody niezwiązanej - fizycznej. Stosowane do tego celu suszenie próbki w różnych temperaturach daje wyniki tylko orientacyjne [113], ponieważ siarczan wapniowy już w dość niskich temperaturach zaczyna tracić wodę krystalizacyjną [114].

Akerman [115] podał dokładną metodę oznaczenia wody krystalizacyjnej, dającą wyniki odpowiadające średniemu udziałowi poszczególnych postaci siarczanu wapniowego w danym produkcie. Polega ona na usunięciu wody fizycznej przez jej ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi z następnym oznaczeniem wody krystalizacyjnej na drodze prażenia. Ekstrakcję wody niezwiązanej można przeprowadzić przez kilkakrotne przemywanie próbki na sączku eterem etylooctowym [116]. Użycie alkoholu metylowego - jako ekstrahenta wody fizycznej - daje nie mniej dokładne wyniki, a jest przy tym prostsze i wygodniejsze. Metoda ta nadaje się doskonale do oznaczania zawartości wody w fosfogipsie.

Próbkę $3 - 5 \cdot 10^{-3}$ kg badanego osadu zadaje się w kolbie $0,1 - 0,2 \text{ dm}^3$ alkoholu metylowego. Po dokładnym wymieszaniu, ciecz oddziela się na lejku Buchnera a osad przenosi się do eksykatora próżniowego celem pozbycia się par metanolu. Następnie odważa się na wadze analitycznej $1 - 2 \cdot 10^{-3}$ kg próbki, którą praży się do stałego ciężaru /około 7 ks/ w piecu, w temperaturze około 700 K. Ubytek masy spowodowany jest tylko utratą wody krystalizacyjnej.

10.2. Wytrącanie siarczanu wapniowego z roztworów kwasu fosforowego

Badania wytrącania siarczanu wapniowego z roztworów kwasu fosforowego miały na celu stwierdzenie, która z form krystalicznych CaSO_4 wytrąca się w danych warunkach temperatury i stężenia P_2O_5 w roztworze. Aby określić tylko wpływ temperatury na strącanie, stężenie kwasu fosforowego powinno być niezmiennie.

Ustalono następujące stałe wartości:

1. Roztwór podstawowy kwasu fosforowego o stężeniu 30 % P_2O_5 .
Masa roztworu - 0,5 kg.
2. Ilość siarczanu wapniowego powstająca w wyniku wprowadzania do roztworu podstawowego odpowiednich reagentów w ilościach stechiometrycznych - 0,01 kg /wartość wyliczona ze stechiometrii dla tworzenia się dwuwodzianu, pominięto rozpuszczalność/.
3. Szybkość wprowadzania do roztworu podstawowego reagentów: kwasu siarkowego - rozcieńczonego kwasem fosforowym o stężeniu 30 % P_2O_5 i jonów wapniowych - rozpuszczony węglan wapniowy w roztworze kwasu fosforowego o stężeniu 30 % P_2O_5 - $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ /tzn. 0,1 l/h/.

Temperatura przejścia gips - α -półwodzian* wyznaczona na drodze termodynamicznej dla stężenia 30 % P_2O_5 wynosi 353,5 K.

Badania warunków strącania przeprowadzono różnymi sposobami w temperaturach niższych od temperatury równowagi, czyli w obszarze metastabilności dwuwodzianu. Szybkość wprowadzania do roztworu reakcyjnego odpowiednich reagentów została tak dobrana, aby przesycenia w trakcie strącania były możliwie małe.

Próby przeprowadzono w następujący sposób:

1. Wprowadzanie do roztworu podstawowego, zawierającego jony Ca^{+2} , kwasu siarkowego /w ilości stechiometrycznej do ilości Ca^{+2} /.
2. Wprowadzanie do roztworu podstawowego, zawierającego H_2SO_4 , jonów wapniowych /w ilości stechiometrycznej/.
3. Jednoczesne wprowadzanie do roztworu podstawowego kwasu siarkowego i jonów wapniowych / w ilości stechiometrycznej/.
4. Jednoczesne wprowadzanie do roztworu podstawowego, zawierającego 3 % H_2SO_4 , kwasu siarkowego i jonów wapniowych / w ilości stechiometrycznej/. Temperatura równowagi dla tego układu wynosi 348,3 K /z danych uzyskanych na drodze termodynamicznej/.

Wytrącanie prowadzono w zlewkach, zaopatrzonych w mieszadło i termometr, szczelnie zakrytych, umieszczonych w termostacie.

Wyniki tych prób umieszczono w tabeli 21 gdzie numer próby odpowiada opisowi poszczególnego sposobu wytrącania. W tabeli podano również czas, po którym przeprowadzano analizę osadu.

Niezależnie od sposobu wytrącania, obserwowano w każdym przypadku pojawienie się α -półwodzianu*, mimo, że wytrącanie przebiegało dla wartości temperatur i stężenia H_3PO_4 w obszarze gipsu. Oczywiście zdecydowane obniżenie temperatury lub obniżenie stężenia kwasu fosforowego powoduje wytrącenie się dwuwodzianu.

W przypadkach tu opisywanych, przy zachowaniu stałego stężenia i w temperaturach niewiele niższych od temperatury równowagi, decydujący wpływ na formę krystaliczną powstającego siarczanu wapniowego ma czas osiągnięcia stanu równowagi:

Tabela 21

Wytrącanie siarczanu wapniowego z roztworów
kwasu fosforowego o stężeniu 30 % P_2O_5 .

Teoretyczna zawartość wody krystalizacyjnej:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 20,93 % H_2O , α - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O^*$ -
-6,21 % H_2O

Nr próby	Temperatura [K]		$T_w - T_p$ [K]	Czas [ks]	Średnia zawartość wody w osa- dzie [% H_2O]
	równowagi T_p	wytrącania T_w			
1	353,5	353,1	-0,4	7,2	6,75
				14,4	7,18
		350,9	-2,6	7,2	7,03
				14,4	7,25
		349,1	-4,4	7,2	7,01
				14,4	6,90
2	353,5	350,9	-2,6	7,2	7,09
				14,4	7,23
3	353,5	350,9	-2,6	14,4	7,12
				14,4	8,64
4	348,3	346,5	-1,8	14,4	9,16

osad - roztwór. Czas, po którym przeprowadzano analizę osadu
/7,2 i 14,4 ks, tzn. 2 i 4 godziny /jest za krótki do ustalenia
się tego stanu równowagi.

Wykonano również próby, w których do roztworu podstawowego /30% P_2O_5 / wprowadzono wytrącony w osobnym naczyniu α -półwodzian* /0,01 kg/. W temperaturze 350,9 K, a więc niższej o 2,6 K od temperatury równowagi, po upływie 14,4 ks obserwowano nadal α -półwodzian* /7,27 % H_2O /. Taka sama próbka, tylko że "zaszczepiona" gipsem, po 14,4 ks wykazywała 8,57 % H_2O w osadzie siarczanów.

Podobne wyniki uzyskano badając wytrącanie siarczanu wapniowego z czystych roztworów kwasu fosforowego /w tych samych warunkach jak wyżej/ w obecności Sulfapolu 30 /alkiloarylosulfoniany/. Dodatek tego detergentu do roztworu podstawowego w ilościach: 0,01, 0,02 i 0,10 % w stosunku do masy roztworu, nie powoduje dostrzegalnej zmiany stopnia uwodnienia osadu siarczanów. Wytrącał się, jak poprzednio, zawsze α -półwodzian* /w temperaturach niższych od równowagowej o 2 - 4 K/. Natomiast filtrowalność wytrąconego α -półwodzianu* zdecydowanie się pogarszała ze wzrostem ilości Sulfapolu 30 i tak dla zawartości 0,10 % Sulfapolu 30 w roztworze podstawowym, osadu praktycznie nie można było odfiltrować. Obserwowano również zdecydowany wpływ tego detergentu na rozpuszczalność wytrącającego się siarczanu wapniowego. Ze wzrostem ilości detergentu wzrastała rozpuszczalność $CaSO_4$, osad pojawiał się po upływie kilku godzin od momentu wprowadzenia reagentów do roztworu podstawowego. Dalszych badań w tym kierunku nie prowadzono, gdyż problem ten jest opracowywany osobno i stanowi część badań nad krystalizacją siarczanu wapniowego prowadzonych przez Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.

10.3. Równowaga osad - roztwór w układach wieloskładnikowych

Badania nad wytrącaniem siarczanu wapniowego z roztworów, których skład był zbliżony do składu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego otrzymywanego w przemyśle, przeprowadzono analogicznie jak opisano powyżej, /sposób 3/ z tym, że wapń wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej w postaci stałej /jako węglan wapniowy/, gdyż roztwór podstawowy zawierał już kwas siarkowy.

Przygotowane roztwory zawierały odpowiednie ilości takich składników jak: H_2SO_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , F / jako H_2SiF_6 / w roztworze kwasu fosforowego o danym stężeniu P_2O_5 . Temperatura równowagi dla kolejnych prób została wyliczona z równania interpolacyjnego, dla znanych stężeń składników w poszczególnych roztworach.

Wytrącanie prowadzono w różnych temperaturach, wyższych i niższych od wyliczonej temperatury równowagi przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian*.

Postawiono sobie za cel rozwiązanie następujących zadań:

1. Określenie przydatności wyznaczonego równania interpolacyjnego /33/ $T_p = f$ /skład roztworu kwasu fosforowego/ do wyliczania temperatur równowagi w procesie wytrącania siarczanu wapniowego. W tym celu wykonano próby strącania w temperaturach wyższych i niższych o 2 K od wyliczonej temperatury równowagi, zakładając tę różnicę ± 2 K jako dokładność równania.
2. Określenie wpływu temperatury na wytrącanie się siarczanu wapniowego w postaci dwuwodzianu.

Badania dotyczyły znalezienia takiej temperatury wytrącania siarczanu wapniowego, aby powstającą fazą stałą był dwuwodzian.

3. Określenie wpływu stężenia kwasu fosforowego na warunki powstawania dwuwodzianu.

Przy rozwiązywaniu tego problemu, założono, że pozostałe składniki w roztworze kwasu fosforowego, które w każdym z kolejno badanych roztworów miały inne wartości stężeń, działają w przybliżeniu w jednakowy sposób. Istotną rzeczą było bezwzględne stężenie P_2O_5 w badanych roztworach.

4. Wpływ Sulfapolu 30 na warunki wytrącania siarczanu wapniowego.

Do roztworów podstawowych dodano Sulfapolu 30 w ilości 0,01 % w stosunku do masy roztworu. Wytrącanie prowadzono w temperaturach wyższych o 2 K od temperatur równowagowych.

Odpowiedź na tak sformułowane zagadnienia uzyskano, prowadząc wytrącanie siarczanu wapniowego w kilku temperaturach z pięciu roztworów o różnych składach, przyrządzonych w taki sposób, aby stężenie kwasu fosforowego sukcesywnie rosło od 26 % do 32 % P_2O_5 w każdym z kolejno badanych roztworów a stężenia pozostałych składników ustalono losowo. Każdą z prób powtarzano dwukrotnie, pobierając każdorazowo niewielkie ilości wytrąconego osadu do analizy. Analizę osadu prowadzono po upływie 14,4, 86,4, 172,8 ks /tzn. 4, 24 i 48 godz./. Na tej podstawie sądzono o położeniu punktu równowagi w danych warunkach.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 22.

Wytrącanie siarczanu wapniowego z roztworów o składzie zbliżonym do składu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Teoretyczna zawartość wody krystalizacyjnej:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 20,93 % H_2O , $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*$ - 6,21 % H_2O

Lp	Skład roztworu kwasu fosforowego, [% wag.]					Temperatura [K]		$T_w - T_p$ [K]	Średnia zawartość wody w osadzie [% H_2O] po czasie [ks]		
	P_2O_5	H_2SO_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	równowagi T_p	wytrącania T_w		14,4	86,4	172,8
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	26,0	1,5	1,5	0,3	1,5	354,7	351,3	-3,4	20,59	20,62	20,59
2							352,3	-2,4	20,57	20,56	20,58
3							352,7	-2,0	20,56	20,59	20,65
4							356,7	+2,0	20,62	20,52	20,01
5							359,2	+4,5	20,50	19,82	17,81
6							361,1	+6,4	20,01	16,82	7,83
7	-						362,7	+8,0	14,62	7,20	6,15
8	28,0	2,6	0,8	0,4	2,5	348,8	344,8	-4,0	20,60	20,65	20,63
9							346,8	-2,0	20,66	20,56	20,58
10							350,8	+2,0	19,61	19,00	17,61
11							355,1	+6,3	18,48	6,65	6,20
12							356,7	+7,9	10,82	6,70	6,31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
13	30,0	2,0	1,0	0,25	2,0	347,2	342,0	-5,2	20,71	20,63	20,68
14							343,8	-3,4	20,63	20,37	20,63
15							345,2	-2,0	20,65	20,66	20,59
16							347,7	+0,5	20,23	20,19	20,20
17							349,2	+2,0	19,51	17,20	16,19
18							351,5	+4,3	17,11	15,53	12,89
19							354,0	+6,8	11,18	8,20	7,01
20	31,0	2,6	1,7	0,3	2,3	343,7	343,7	0	20,37	20,38	20,41
21							345,7	+2,0	17,64	17,01	16,19
22							347,3	+3,6	12,74	12,17	10,11
23							350,3	+6,6	10,15	6,87	6,02
24	32,0	1,8	1,8	0,2	1,8	343,6	332,8	-10,8	20,42	20,56	20,67
25							337,4	-6,2	19,86	20,01	20,63
26							339,3	-4,3	7,30	14,10	16,82
27							341,6	-2,0	7,22	8,05	8,99
28							344,1	+0,5	7,26	7,20	7,20
29							345,6	+2,0	7,11	7,08	7,01

10.3.1. Określenie przydatności równania interpolacyjnego do wyliczania temperatur równowagi w procesie wytrącania siarczanu wapniowego

W każdym z badanych roztworów obserwowano pewne prawidłowości, które wynikają z położenia punktu równowagi w danych warunkach a mianowicie:

- a/ Jeżeli prowadzono wytrącanie siarczanu wapniowego w temperaturach niższych od wyliczonej temperatury równowagi /o 2 K i więcej/ w przypadkach, gdy wytrącał się α -półwodzian*, po upływie 172,8 ks /48 godz./ obserwowano mierzalne uwadnianie się osadu. W przypadkach, gdy wytrącał się dwuwodzian - zawartość wody krystalizacyjnej nie ulegała zmianie z upływem czasu.
- b/ Jeżeli prowadzono wytrącanie w temperaturach wyższych od temperatury równowagi /o 2 K i więcej/ sytuacja wyglądała odwrotnie. Jeżeli wytrącał się α -półwodzian* nie obserwowano wzrostu uwodnienia osadu z upływem czasu. Natomiast jeżeli pojawiał się dwuwodzian następował powolny proces odwadniania.

Na tej podstawie można stwierdzić, że temperatury równowagi wyznaczone na drodze termodynamicznej są w istocie punktami równowagi przejścia dwuwodzian - α -półwodzian* /z dokładnością ± 2 K /, jakkolwiek nie precyzują one jednoznacznie granicy pojawiania się danego wodoru siarczanu wapniowego w momencie wytrącania się z roztworu fazy stałej.

10.3.2. Wpływ temperatury i bezwzględnej ilości P_2O_5 w roztworze kwasu fosforowego na warunki powstawania dwuwodzianu

Wpływ temperatury i bezwzględnej ilości P_2O_5 w roztworze kwasu fosforowego należy rozpatrywać łącznie, gdyż te dwie wielkości są związane w określony sposób ze sobą. Można sformułować tę zależność w następujący sposób: im bezwzględne stężenie kwasu fosforowego jest niższe, tym w wyższych temperaturach /powyżej temperatury równowagi/ wytrącającą się fazą stałą z roztworu jest dwuwodzian. I tak np.:

dla stężenia 26 % P_2O_5 - temperatura, w której pojawia się /po upływie ^{14.4} ~~172.8~~ ks od chwili wytrącenia/ dwuwodzian, jest ^{wyjsza} ~~niższa~~ o około 7 K od temperatury równowagi,

dla stężenia 28 % P_2O_5 - temperatura ta jest wyższa od równowagowej o około 2 K

dla stężenia 30 % P_2O_5 - temperatura ta jest prawie równa równowagowej,

dla stężenia 32 % P_2O_5 - temperatura ta jest niższa od równowagowej o około 8 K.

Podane tu wartości temperatur, są tylko orientacyjne, ze względu na poczynione na wstępie założenie o stałości wpływu pozostałych składników w roztworze, mimo to jednak, wskazują one pewien kierunek zależności /rozdział 10.3.4/. Można więc sądzić, że decydujący wpływ na to, który z siarczanów powstaje w momencie wytrącania, ma stężenie P_2O_5 w roztworze ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Im to stężenie jest niższe, tym

w wyższych temperaturach /nawet powyżej temperatury równowagi/, wytrąca się z roztworu dwuwodzian. Oczywiście, jeżeli temperatura roztworu jest wyższa od temperatury równowagi, to dwuwodzian będzie się odwadniał i przechodził stopniowo w α -półwodzian*, ale przejście to jest na tyle wolne, że w procesie rozkładu surowca fosforowego istnieje możliwość pracy w tych temperaturach, bez niebezpieczeństwa pojawienia się α -półwodzianu*.

Z przedstawionego wyżej omówienia wynikają pewne ogólne wskazówki co do poprawnego prowadzenia procesu w warunkach przemysłowych. Jeżeli prowadzimy proces, w którym stężenie kwasu fosforowego waha się w granicach 26 - 28 % P_2O_5 to przekroczenie wyliczonej temperatury równowagi /odpowiednio o około 7 - 2 K/ - wyliczonej dla znanej wartości stężeń składników aktualnie otrzymywanego kwasu ekstrakcyjnego - nie powinno powodować wytrącania się α -półwodzianu*. Natomiast, jeżeli stężenie kwasu fosforowego przekracza 30% P_2O_5 , zalecana jest praca w temperaturach niższych od temperatur równowagowych, gdyż w przeciwnych wypadkach może pojawić się α -półwodzian*.

Należy wyraźnie zaznaczyć, że tak sformułowane wnioski wyciągnięto na podstawie badań laboratoryjnych wytrącania siarczanu wapniowego. Sam proces rozkładu surowca fosforowego, warunki panujące w przemysłowym reaktorze odbiegają w niektórych przypadkach dalece od tego co bada się laboratoryjnie.

10.3.3. Wpływ Sulfapolu 30 na wytrącanie siarczanu wapniowego

Analogicznie jak w badaniach nad wytrącaniem siarczanu wapniowego z czystych roztworów kwasu fosforowego, również i w tych przypadkach nie stwierdzono praktycznie żadnego wpływu Sulfapolu 30 na stopień uwodnienia powstającego siarczanu wapniowego. Uzyskane wyniki pokrywają się w zasadzie z tymi, które otrzymano bez dodatku detergentu /pozycje 4, 10, 17, 21, 29 w tabeli 22/.

10,3,4. Wpływ ilości P_2O_5 na warunki powstawania dwuwodzianu przy stałej zawartości pozostałych składników w roz- tworze kwasu fosforowego

Przedstawione w rozdziale 10.3.2. wyniki badań nad wpływem ilości P_2O_5 na warunki powstawania dwuwodzianu miały, jak wspomniano, charakter orientacyjny ze względu na zmienną zawartość pozostałych składników w roztworze kwasu fosforowego. Wobec powyższego, założono stałe wartości stężeń tych składników w kolejno badanych roztworach; stężenie P_2O_5 zmieniano od 26 do 32 % /tabela 23/.

Najwyższe wartości temperatur, w których obserwowano jeszcze wytrącanie się dwuwodzianu, naniesiono na rysunku 25 w układzie temperatura - stężenie P_2O_5 . Punkty te układają się w przybliżeniu na linii prostej. Na rysunku umieszczono również linię równowagi, wyznaczoną z równania interpolacyjnego.

Tabela 23

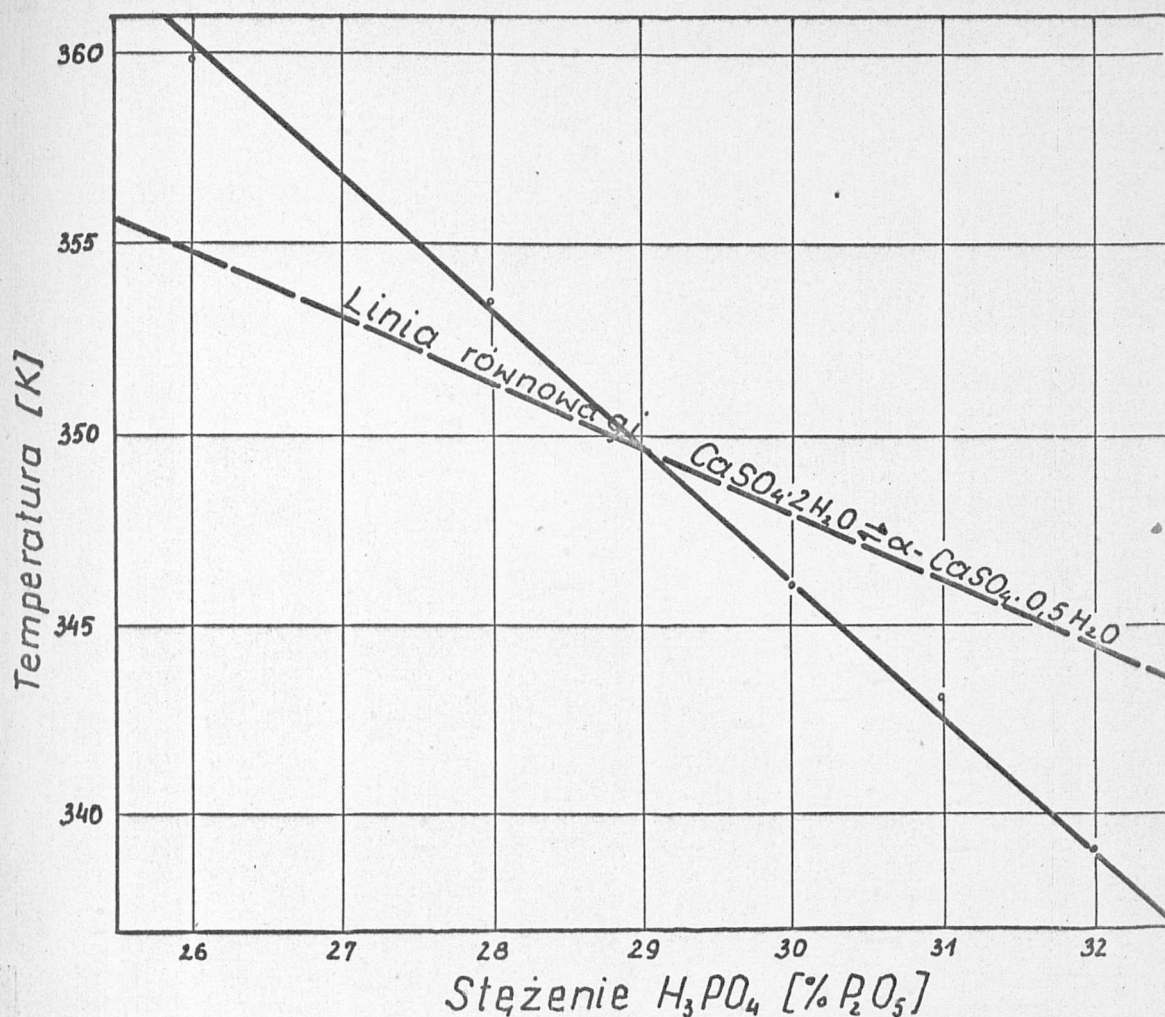
Wpływ ilości P_2O_5 na warunki powstawania dwuwodzianu przy stałej zawartości pozostałych składników w roztworze kwasu fosforowego:

H_2SO_4 - 2,0% , Fe_2O_3 - 1,0%, Al_2O_3 - 0,2 % , F - 1,5 %

Teoretyczna zawartość wody krystalizacyjnej:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 20,93 % H_2O , α - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O^*$ - 6,21 % H_2O

Ip	Ilość P_2O_5 w roztwo- rze [%wag.]	Temperatura [K]		$T_w - T_p$ [K]	Średnia zawartość wody w osadzie [% H_2O] po czasie [ks]	
		równowagi T_p	wytrąca- nia T_w		14,4	86,4
1	2	3	4	5	6	7
1	26,0	354,9	353,6	-1,3	20,83	20,78
2			356,3	+1,4	20,53	20,11
3			358,5	+3,6	20,18	16,05
4			360,1	+5,2	20,10	10,93
5			362,6	+7,7	8,28	6,16
6	28,0	351,5	353,6	+2,1	20,50	20,09
7			354,6	+3,1	19,06	15,90
8			356,3	+4,8	13,90	12,24
9			360,1	+8,6	7,23	7,18
10	30,0	348,0	345,9	-2,1	20,33	20,54
11			347,1	-0,9	20,11	20,20
12			349,6	+1,6	11,33	8,32
13			351,1	+3,1	10,68	6,72
14	31,0	346,3	341,1	-5,2	20,32	20,46
15			343,3	-3,0	20,02	20,16
16			344,1	-2,2	18,06	20,11
17			345,9	-0,4	10,96	19,82
18	32,0	344,6	337,3	-7,3	20,68	20,70
19			339,1	-5,5	19,72	20,18
20			341,1	-3,5	10,11	19,20
21			343,3	-1,3	10,03	19,02



Rys.25. Wpływ ilości P_2O_5 na warunki powstawania dwuwodzianu w procesie wytrącania siarczanu wapniowego z roztworów kwasu fosforowego

Dla założonego składu roztworu kwasu fosforowego, do stężenia około 29 % P_2O_5 temperatury wytrącania dwuwodzianu leżą powyżej linii równowagi. Powyżej tej wartości stężenia P_2O_5 dwuwodzian wytrąca się w temperaturach niższych od równowagowych /32 % P_2O_5 - temperatura niższa od równowagowej o około 5 K /.

11. Wpływ niektórych połączeń organicznych na równowagę przejść fazowych dwuwodnian - α -półwodnian*

W rozdziale 3.5. niniejszej pracy omówiono, na podstawie doniesień literaturowych, wpływ dodatków organicznych na warunki równowagi i krystalizację siarczanu wapniowego. Różne dodatki organiczne stosowane w odpowiednich ilościach ułatwiają prowadzenie wielu procesów jednostkowych w technologii ekstrakcyjnego kwasu fosforowego /krystalizacja - wzrost dużych kryształów, filtracja, stabilizacja warunków procesu itp./. Stwierdzono również, że kwasy elkilobenzenosulfonowe /ABS/ i ich sole obniżają znacznie temperaturę przejścia dwuwodnian - α -półwodnian*, czyli stabilizują α -półwodnian*. Stosowanie tego rodzaju związków powierzchniowo czynnych jest szczególnie korzystne w procesach półwodnianowych ze względu na możliwość pracy w szerszym zakresie parametrów. Zjawisko to nie jest z kolei korzystne w procesach dwuwodnianowych, chociaż, jak wiadomo, ABS sprzyjają wzrostowi dużych kryształów gipsu.

Wydaje się niezwykle interesującym przebadanie innych substancji organicznych pod kątem ich przydatności w procesach dwuwodnianowych, a więc znalezienie takich substancji, których obecność w układzie reakcyjnym powoduje stabilizację dwuwodnianu.

W celu sprawdzenia wpływu związków organicznych na warunki równowagi, postawiono sobie następujące zadanie. Dany związek organiczny /lub mieszanina związków organicznych/ będzie uważany za przydatny, jeżeli w temperaturach wyższych o około 2 K od temperatury równowagi, będzie on stabilizował dwuwodnian.

Założona różnica - około 2 K - stanowić ma granicę przyjęcia lub odrzucenia badanego związku organicznego.

Badania te prowadzono na handlowych preparatach, produkowanych przez polski przemysł organiczny [117]. Z każdej charakterystycznej grupy związków wybrano 2 - 3 preparaty /razem 30/, których znany skład chemiczny i własności fizykochemiczne umożliwiały identyfikację wpływu poszczególnych prostych połączeń organicznych.

Jak wiadomo, badania nad wpływem związków organicznych /Sulfapol 30/ na wytrącanie siarczanu wapniowego z roztworów kwasu fosforowego /rozdziały 10,2 i 10.3.3/ nie dały pozytywnych rezultatów. Zdecydowano się na prowadzenie badań kinetycznych.

11.1. Badania kinetyczne

Przeprowadzono szereg prób wstępnych, których celem było ustalenie sposobu prowadzenia badań kinetycznych. Długi okres czasu uniemożliwia prowadzenie badań, w termostacie z mieszaniem. Drugą sprawą było zapewnienie możliwie stabilnej temperatury badanego układu /pracujący przez kilka czy kilkanaście dni termostat nie utrzymuje stałej temperatury - zmienia się ona o około ± 1 K /. Następny problem, to ilość badanych próbek. Przy długim okresie ustalania się stanu równowagi ważna jest możliwość prowadzenia badań równoległe.

Zdecydowano się na prowadzenie badań w suszarce, odpowiednio przystosowanej do tego celu. Badane próbki umieszczano w łaźni olejowej. Temperatura, jak stwierdzono, utrzymuje się w granicach $\pm 0,2$ K.

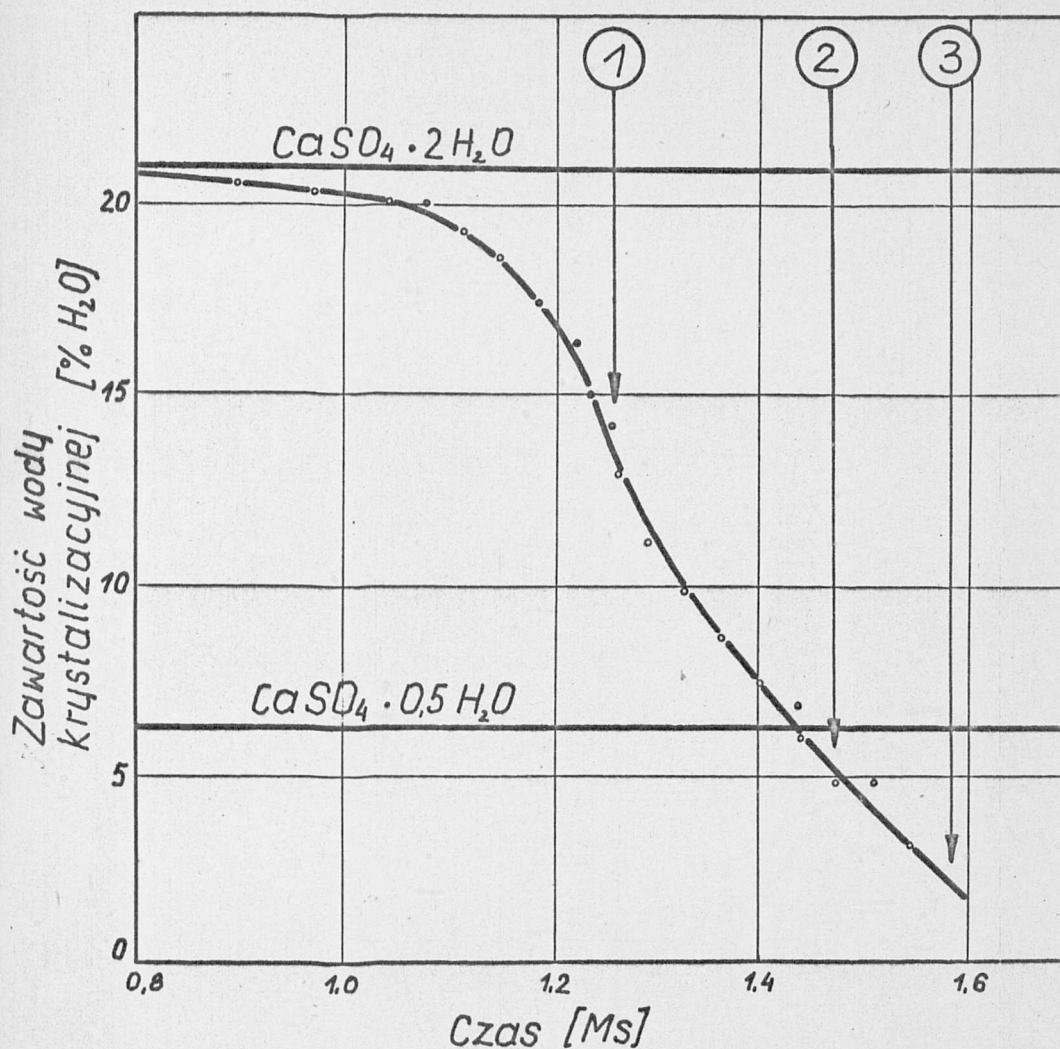
W celu uzyskania powtarzalności wyników założono jako stałe dla wszystkich badanych próbek:

1. Stężenie kwasu fosforowego - 30 % P_2O_5
2. Ilość $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $5 \cdot 10^{-3}$ kg
3. Ilość kwasu fosforowego - 0,15 kg
4. Możliwie jednorodne uziarnienie siarczanu wapniowego /przesianie przez sito $0,25 \cdot 10^{-3}$ m/.

Próby wstępne wykonano, wychodząc z czystego $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, dla stężenia kwasu fosforowego - 30 % P_2O_5 w różnych temperaturach, wyższych od temperatury równowagi gips - α -półwodzian*. Gips przyrządzano przez strącanie kwasem siarkowym / w temperaturze pokojowej/ jonów Ca^{+2} , pochodzących z rozpuszczonego $CaCO_3$ w kwasie fosforowym. Stwierdzono, że w temperaturze równowagi czas potrzebny do ustalenia się stanu równowagi jest nieskończenie długi. W temperaturach nieco wyższych od równowagowej / o 2 - 3 K/ obserwuje się całkowite przejście gipsu w α -półwodzian* po upływie około 1 - 1,5 Ms/ tzn. 300 - 400 godz/. Gdy temperatura układu: roztwór H_3PO_4 - osad siarczanu wapniowego jest dużo wyższa od równowagowej, czas ten ulega znacznie skróceniu i wynosi 10 - 30 ks dla różnicy temperatur około 10 K.

Krzywa kinetyczna przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian* w temperaturze 355,9 K ma następującą postać pokazaną na rysunku 26.

Krzywa kinetyczna została wyznaczona na podstawie czterech serii badań kinetycznych z tym, że wartości umieszczone na rysunku są średnią arytmetyczną z dwóch wyników / wyniki znacznie odbiegające zostały odrzucone/.



Rys.26. Krzywa kinetyczna przejścia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^*$ w roztworze kwasu
fosforowego o stężeniu 30 % P_2O_5 w tempe-
raturze 355,9 K.

Temperatura równowagi - 353,5 K

11.2. Stabilizacja dwuwodzianu w roztworze kwasu
fosforowego dodatkiem substancji organicznych

W punktach zaznaczonych na rysunku 26 /punkty 1 i 2/ przeprowadzono badania nad wpływem związków organicznych na stabilizację dwuwodzianu. Związek organiczny dodawano do roztworów kwasu fosforowego w ilości 0,02 % wag. w stosunku do masy roztworu. Wartość tę przyjęto na podstawie pomiarów sprawdzających dla kilku dowolnie wybranych związków organicznych. W punkcie 3 /rys.26/ przeprowadzono badania tylko wybranych związków organicznych, tych które możliwie dobrze opóźniają przejście dwuwodzianu w α -półwodzian*.

Połączenia organiczne zastosowane w niniejszych badaniach zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24

Handlowe preparaty organiczne zastosowane w badaniach nad stabilizacją dwuwodzianu w roztworze kwasu fosforowego

Lp	Nazwa	Główny składnik	Własności	Producent
1	2	3	4	5
1	Alfenol - 8 /Rokafenol N-8/	Produkty addycji tlenku etylenu do alkilofenoli	N	NZPO Rokita
2	Deterlon A	Alkilobenzenosulfo- niany sodowe /C ₁₀ -C ₁₄ /	A	Pollena-Wrocław
3	Emulgator P-3	Sól wapniowa kwasu alkilobenzenosul- fonowego i oksyetylo- wany olej rycynowy	A	Łódzkie Zakłady Chemiczne

c.d. tabeli 24

1	2	3	4	5
4	Emulsol SA	Mydło potasowo-oleinowe, wysokowrzący rozpuszczalnik organiczny, alkilobenzeno-sulfonian	A	Łódzkie Zakłady Chemiczne
5	Likier K-1	Sól amonowa średnio siarczowanego oleju rybnego, oleju rycynowego, alkohole tłuszczowe	A	"
6	Mercerin BKM	Sulfoester alkoholu amyłowego	A	"
7	Pilasol W	Wodorosiarczan dodecylo-pirydyniowy	K	"
8	Polanol S	Alkilobenzenosulfoniary, oksyetylowane alkilofenole	A	"
9	Polstat Z-2	Olej wazelinowy, chloroparafiny, produkty przyłączania tlenku etylenu do alkoholu oleinowego i alkifenolu	N	"
10	Rokacet R-40	Produkt addycji tlenku etylenu do kwasów tłuszczowych/nienasyconych/	N	NZPO Rokita
11	Rokacet S-24	Produkt addycji tlenku etylenu do kwasów tłuszczowych/nasyconych/	N	"
12	Rokafenol N-14	Produkt addycji tlenku etylenu do fenoli	N	"
13	Rokamid MR-17	Produkt addycji tlenku etylenu do amidu kwasu tłuszczowego	K	"
14	Rokamid S-7	j.w.	K	"
15	Rokanol IT-9	Produkt addycji tlenku etylenu do nasyconego alkoholu tłuszczowego	N	"
16	Rokanol L-4	j.w.	N	"
17	Rokanol OC-21	Produkty addycji tlenku etylenu do mieszaniny nienasyconych alkoholi tłuszczowych	N	"

c.d. tabeli 24

1	2	3	4	5
18	Rokanol O-18	Produkt addycji tlenku etylenu do nienasyconego alkoholu tłuszczowego	N	NZPO Rokita
19	Rotanina BNK	Kompleksowa sól chromowa produktu kondensacji kwasu β -naftalenosulfonowego z fenolem	A	"
20	Rotanina CR	Kompleksowa sól chromowa produktów kondensacji aromatycznych kwasów sulfonowych i karboksylowych z polisulfonami	A	"
21	Rotanina MR	Produkt kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i dwuhydroksydwufenylosulfonu	A	"
22	Rotanina W	Sulfonowany produkt kondensacji formaldehydowej fenoli	A	"
23	Rozin T	Produkt kondensacji związków amidowych z aldehydem w mieszaninie skondensowanych i neutralizowanych sulfokwasów aromatycznych	A	"
24	Solwan ASM	Alkiloarylosulfonian	A	Łódzkie Zakłady Chemiczne
25	Spumol W	Mieszanina izoalkoholi i terpinolenu	N	"
26	Sulfapol 30	Alkiloarylosulfoniany	A	"
27	Sulfimel DOS-75	Alkilobenzenosulfoniany, alkilonaftalenosulfoniany	A	Import
28	Sulfooksylat T	Sól trójetanoloamina siarczanu oksyetylowanego alkoholulaurylowego	A	Łódzkie Zakłady Chemiczne
29	Tetrapol CLB	Alkilonaftalenosulfonian sodowy, sól sodowa siarczanowego kwasu tłuszczowego	A	"
30	X2FC	Alkilobenzenosulfoniany, alkilonaftalenosulfoniany	A	Import

Objaśnienia: A - środek anionowy, K - środek kationowy,
N - środek niejonowy

Preparaty o nazwie Sulfimel DOS-75 /poz.27/ i X2FC /poz. 30/ zastosowane były w badaniach Szyrockiego [60 - 62] nad krystalizacją i filtracją siarczanu wapniowego.

Badania nad wpływem wyżej wymienionych preparatów organicznych na stabilizację dwuwodzianu zostały wykonane w trzech seriach /po 10 preparatów w każdej/. Każdorazowo obok próbek z dodatkiem organicznym umieszczano w łaźni olejowej trzy próbki z czystym kwasem fosforowym służące jako wzorzec. Każdą z tych serii powtarzano dwukrotnie. Wyniki średnie zestawiono w tabeli 25.

Tabela 25

Wpływ związków organicznych na stabilizację dwuwodzianu w roztworach kwasu fosforowego o stężeniu 30 % P_2O_5

Teoretyczna zawartość wody krystalizacyjnej:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 20,93 % H_2O , $\alpha-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O^*$ - 6,21 % H_2O

Preparat organiczny	1		2		3	
	zawartość wody w osadzie [% H_2O]	stopień odwodnienia [%]	zawartość wody w osadzie [% H_2O]	stopień odwodnienia [%]	zawartość wody w osadzie [% H_2O]	stopień odwodnienia [%]
2	3	4	5	6	7	8
Alfenol-8	18,1	13,5	10,6	49,3	7,6	63,7
Deterlon A	9,9	52,7	5,6	73,2	-	-
Emulgator P-3	14,8	29,3	8,3	60,3	-	-
Emulsol SA	16,6	20,7	9,8	53,2	-	-
Likier K-1	19,2	8,3	15,8	24,5	11,8	43,6
Mercerin BKM	18,3	12,6	11,9	43,1	9,6	54,1
Pilasol W	17,5	16,4	12,3	41,2	9,1	56,5
Polanol 5	17,3	17,3	11,2	46,5	8,6	58,9
Polstat Z-2	19,9	4,9	12,2	41,7	9,0	57,0
Rokacet R-40	20,6	1,6	9,8	53,2	-	-

c.d. tabeli 25

1	2	3	4	5	6	7	8
11	Rokacet S-24	16,5	21,2	6,2	70,4	-	-
12	Rokafenol N-14	20,7	1,1	13,6	35,0	11,0	47,5
13	Rokamid MR-17	19,1	8,7	9,3	55,6	-	-
14	Rokamid S-7	13,1	37,4	6,7	68,0	-	-
15	Rokanol IT-9	9,8	53,2	5,8	72,3	-	-
16	Rokanol L-4	10,0	52,2	5,6	73,2	-	-
17	Rokanol OC-21	18,5	11,6	10,8	48,4	7,8	62,7
18	Rokanol O-18	18,3	12,6	11,0	47,5	8,3	60,3
19	Rotamina BNK	19,1	8,7	13,3	36,4	8,2	60,8
20	Rotamina CR	19,9	4,9	12,3	41,2	7,6	63,7
21	Rotamina MR	19,9	4,9	13,0	37,9	10,6	49,3
22	Rotamina W	17,1	18,3	12,8	38,8	8,2	60,8
23	Rozin T	10,2	51,3	5,8	72,3	-	-
24	Solwan ASM	8,3	60,3	5,2	75,1	-	-
25	Spumol W	16,2	22,6	6,2	70,4	-	-
26	Sulfapol 30	6,2	70,4	4,8	77,1	-	-
27	Sulfimel DOS-75	19,8	5,4	14,6	30,2	10,1	51,7
28	Sulfooksylat T	19,4	7,3	13,8	34,1	9,9	52,7
29	Tetrapol CLB	19,0	9,2	12,7	39,3	6,1	70,8
30	X2FC	9,1	56,5	5,0	76,1	-	-
31	Bez związku organicznego	14,2	32,1	6,2	70,4	2,1	90,0

Stopień odwodnienia liczony jest w stosunku do teoretycznej zawartości wody w dwuwodzianie. Punkty 1, 2 i 3 w nagłówku tabeli odpowiadają punktom zaznaczonym na rysunku 26.

W punkcie 3/rys.26 i tabela 25/ badano tylko te preparaty, których działanie / po upływie 1,6 Ms/ spowodowało obniżenie stopnia odwodnienia osadu siarczanów poniżej 50 % w porównaniu z czystymi roztworami, gdzie stopień ten wynosił około 70 %.

11.3. Omówienie wyników

Na podstawie analizy otrzymanych wyników należy stwierdzić, że żaden z przebadanych preparatów nie stabilizuje gipsu w założonej różnicy temperatur. Niektóre preparaty zwalniają jednak szybkość przemiany fazowej. Do nich należy zaliczyć przede wszystkim środki oparte na produktach addycji tlenku etylenu do fenoli lub alkilofenoli /poz.1, 8, 9, 12 z tabeli 24 i 25/ i nienasyconych alkoholi tłuszczowych /poz. 9, 17, 18 z tabeli 24 i 25/. Warto zaznaczyć, że w większości wypadków są to substancje o charakterze niejonowym.

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

1. Równowaga przejść fazowych dwuwodnian - α -półwodnian* w roztworach ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Do badań nad równowagą przejść fazowych dwuwodnian - α -półwodnian* zastosowano metodę opierającą się na temperaturowej zależności zmian potencjału termodynamicznego. Temperaturę przejścia wyznacza się na podstawie znajomości aktywności wody w równowagowym roztworze kwasu fosforowego. Aktywność wody wyznaczano z pomiarów prężności pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego.

Prężności pary wodnej zostały zmierzone nad roztworami czystego kwasu fosforowego oraz nad mieszaninami kwas fosforowy - kwas siarkowy - woda w zakresie stężeń kwasu fosforowego 15 - 45 % P_2O_5 i w temperaturach od 328,1 do 358,1 K /co 5 K/ /rysunki 14 - 20/.

Znając prężność pary wodnej nad układami $H_3PO_4 - H_2O$ i $H_2SO_4 - H_2O$ można wyliczyć prężność pary nad układem trójskładnikowym $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ posługując się równaniem /12/. Wartości prężności wyliczone z tej zależności w dobrym przybliżeniu są zgodne z wartościami znalezionymi doświadczalnie.

Na podstawie danych prężności pary wodnej wyznaczone zostały temperatury przejścia dwuwodnian - α -półwodnian*. Wykreślono krzywe równowagi w zależności od temperatury i stężenia P_2O_5 dla poszczególnych zawartości kwasu siarkowego w kwasie fosforowym /rys.21/. Na rysunku 22 przedstawiono

diagram równowag przejścia pozwalający odczytać temperaturę przejścia dla dowolnego składu mieszanin kwasu fosforowego z kwasem siarkowym.

Do określania granic równowagowych przemian gipsu i α -półwodzianu* w mieszaninach kwasów fosforowego i siarkowego można posłużyć się wprowadzoną zależnością /15/. Korzystając z tej zależności, otrzymuje się wartości równowagowe stężenia kwasu fosforowego nieco zawyżone w porównaniu z danymi doświadczalnymi. Błąd popełniany jest jednak nieznaczny /poniżej 2% /.

Do wyznaczenia temperatury przejścia na drodze termodynamicznej w układach wieloskładnikowych określonych zanieczyszczeniami ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zastosowano statystyczne metody planowania doświadczeń.

Z przeprowadzonej analizy statystycznej równania regresji wynika, że ilość CaO , czyli ilość rozpuszczonego siarczanu wapniowego w roztworze kwasu fosforowego, nie wpływa w sposób istotny na temperaturę przejścia gips - α -półwodzian*. Współczynnik regresji b_5 można pominąć.

Otrzymane równanie interpolacyjne /33/ po uwzględnieniu poprawki umożliwia wyliczenie temperatury przejścia gips - α -półwodzian* dla dowolnego składu roztworu kwasu fosforowego w zakresie stężeń metody dwuwodnianowej z błędem nie przekraczającym 1 %.

2. Równowaga: osad siarczanów wapniowych - roztwór kwasu fosforowego

Badania wytrącania siarczanu wapniowego z roztworów czystego kwasu fosforowego /o stężeniu 30 % P_2O_5 / wykazały, że niezależnie od sposobu wytrącania, w każdym przypadku pojawiał się α -półwodzian* /tabela 21/. Wytrącanie przebiegało dla wartości temperatury i stężenia P_2O_5 w obszarze metastabilności gipsu. Przy zachowaniu stałego stężenia i w temperaturach niewiele niższych od temperatury równowagi, decydujący wpływ na formę krystaliczną powstającego siarczanu wapniowego ma czas osiągnięcia stanu równowagi: osad - roztwór. Czas, po którym przeprowadzano analizę osadu /14,4 ks/ jest za krótki do ustalenia się tego stanu równowagi.

Na podstawie przeprowadzonych badań kinetycznych /dwuwodzian w roztworze kwasu fosforowego o stężeniu 30 % P_2O_5 / stwierdzono, że w temperaturze równowagi, czas potrzebny do ustalenia się stanu równowagi jest nieskończenie długi. W temperaturach nieco wyższych od równowagowej /o 2 - 3K/ obserwuje się całkowite przejście gipsu w α -półwodzian* po upływie około 1 - 1,5 Ms. Dla różnicy temperatur około 10 K czas ten ulega znacznie skróceniu i wynosi 10 - 30 ks.

Wyniki badań nad wytrącaniem siarczanu wapniowego z roztworów których skład był zbliżony do składu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego otrzymywanego w przemyśle można scharakteryzować następująco.

Wyznaczone temperatury równowagi na drodze termodynamicznej są w istocie punktami równowagi przejścia dwuwodzian - α -półwodzian*/ z dokładnością ± 2 K/, jakkolwiek nie precyzują one

jednoznacznie granicy pojawienia się danego wodzianu siarczanu wapniowego w momencie wytrącania się z roztworu fazy stałej. Podczas wytrącania siarczanu wapniowego w temperaturach niższych lub wyższych od wyliczonej temperatury równowagi / o 2 K i więcej/ obserwowano kierunek zmian stopnia uwodnienia osadu zgodny z wyliczonym punktem równowagi.

Decydujący wpływ na to, który z siarczanów powstaje w momencie wytrącania ma stężenie P_2O_5 w roztworze ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Im to stężenie jest niższe tym w wyższych temperaturach /nawet powyżej temperatury równowagi/, wytrąca się z roztworu dwuwodzian. Oczywiście, jeżeli temperatura roztworu jest wyższa od temperatury równowagi, to dwuwodzian będzie się odwadniał i przechodził stopniowo w α -półwodzian*, ale przejście to jest na tyle wolne, że w procesie rozkładu surowca fosforowego istnieje możliwość pracy w tych temperaturach bez niebezpieczeństwa pojawienia się α -półwodzianu*.

Dla założonego stałego składu domieszek w roztworze kwasu fosforowego /tabela 23/ do stężenia około 29 % P_2O_5 temperatury wytrącania dwuwodzianu leżą powyżej linii równowagi. Powyżej tej wartości stężenia kwasu fosforowego dwuwodzian wytrąca się w temperaturach niższych od równowagowych i tak np. dla 32 % P_2O_5 - temperatura wytrącania jest niższa od równowagowej o około 5 K.

3. Wpływ niektórych połączeń organicznych na równowagę przejść fazowych dwuwodzian - α -półwodzian*

Nie stwierdzono pozytywnego wpływu Sulfapolu 30 na warunki równowagi w trakcie wytrącania siarczanu wapniowego z roztworów czystego kwasu fosforowego /o stężeniu 30 % P_2O_5 /. Dodatek tego detergentu do roztworu kwasu fosforowego w ilościach 0,01, 0,02 i 0,10% w stosunku do masy roztworu, nie powoduje dostrzegalnej zmiany stopnia uwodnienia osadu siarczanów.

Obserwowano natomiast zdecydowany wpływ Sulfapolu 30 na filtrację /pogorszenie się filtracji ze wzrostem zawartości Sulfapolu 30/ i rozpuszczalność wytrącającego się siarczanu wapniowego /wzrost rozpuszczalności/.

Analogiczne dane otrzymano w badaniach nad wpływem Sulfapolu 30 na warunki wytrącania $CaSO_4$ z roztworów o składzie zbliżonym do składu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Jeżeli chodzi o warunki równowagi, uzyskane wyniki pokrywają się w zasadzie z tymi, które otrzymano bez dodatku detergentu.

Badania nad wpływem substancji organicznych na stabilizację dwuwodzianu w roztworach kwasu fosforowego wykazały, że żaden z przebadanych preparatów nie stabilizuje gipsu w założonej różnicy temperatur /ok. 2 K/. Niektóre preparaty zwalniają szybkość przemiany fazowej. Do nich należy zaliczyć przede wszystkim środki oparte na produktach addycji tlenku etylenu do alkilofenoli i nienasyconych alkoholi tłuszczowych.

4. Podsumowanie

Ze względu na możliwość zastosowań praktycznych - w warunkach przemysłowych - wyników niniejszej pracy wydaje się celowe podsumowanie tej pracy z tego punktu widzenia. Biorąc pod uwagę własne dane jak również doniesienia literaturowe dotyczące warunków równowagi dwuwodnian - α -półwodnian* można sformułować pewne ogólne wnioski, zalecenia czy uwagi odnośnie prowadzenia procesu wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Wpływ poszczególnych składników ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na warunki równowagi dwuwodnian - α -półwodnian* przedstawiono przy pomocy empirycznego równania interpolacyjnego / 33, str. 102 /. Równanie to, w postaci wielomianu o dużej liczbie składników, w niektórych przypadkach może okazać się niebardzo wygodne i zbyt skomplikowane, ze względu na konieczność rejestracji szeregu stężeń w aktualnie produkowanym kwasie. Dla konkretnego surowca fosforowego i przeciętnego składu produkowanego kwasu fosforowego określoną metodą, równanie to upraszcza się do postaci:

$$T_p = A + B C_{P_2O_5} + C C_{H_2SO_4} + D C_{P_2O_5} C_{H_2SO_4}$$

gdzie pod stałą A zawarty jest m.in. stały wpływ pozostałych składników kwasu fosforowego.

Dla ustabilizowanych warunków danego procesu, gdzie stężenie produkowanego kwasu fosforowego utrzymuje się na względnie stałym poziomie równanie to można sprowadzić do jeszcze prostszej formy:

$$T_p = U + Z C_{H_2SO_4}$$

Wtedy kontrolę warunków równowagi łatwo jest prowadzić przez rejestrację jednego tylko parametru, a mianowicie przez zmianę normy kwasu siarkowego.

Trzeba wyraźnie zaznaczyć, że równanie interpolacyjne, jak i powyższe równania uproszczone mają charakter formalny i praktyczne zastosowanie ich wymaga uwzględnienia kinetyki przejścia dwuwodzianu w α -półwodzian* i odwrotnie - przejścia α -półwodzianu* w dwuwodzian w zależności od rodzaju procesu prowadzonego w przemyśle. Jak wynika z szeregu danych literaturowych i wyników własnych badań nie jest sprawą prostą ilościowe sprecyzowanie wpływu "kinetycznego" na warunki równowagi. Ponadto, przeniesienie skali z prac laboratoryjnych na warunki przemysłowe nie zawsze umożliwia pełne uchwycenie ilościowej takiej zależności. Wydaje się, że adaptacja opisywanych tu równań dla potrzeb przemysłowych powinna być przeprowadzona w przemyśle dla danej metody otrzymywania kwasu fosforowego a właściwie dla konkretnej instalacji. Wówczas, "zdjęcie charakterystyki" takiej instalacji pod kątem warunków równowagi /a będzie to charakterystyka nie tylko chemiczna ale i dynamiczna/ umożliwi może sprecyzowanie prezentowanych tu równań. Należy się spodziewać, że ewentualne odchylenia wyznaczonych temperatur równowagi od wartości wyliczonych z równań będzie można uwzględnić w wyrazie wolnym wielomianu /row.33/ albo w stałych A i U w powyższych równaniach uproszczonych.

Uściślenie równań dla potrzeb konkretnej instalacji jest szczególnie ważne przy rekrystalizacji danej formy siarczanu wapniowego oraz w sytuacjach awaryjnych przy niezaplanowanych zmianach temperatury czy też w przypadku stosowania środków powierzchniowo czynnych do poprawy krystalizacji CaSO_4 .

Przy stabilnej pracy instalacji, warunki procesu będą zbliżać się do warunków termodynamicznej równowagi i wtedy temperatura przejścia fazowego dwuwodnian - α -półwodnian* powinna odpowiadać składowi produkowanego kwasu fosforowego zgodnie z przedstawionymi równaniami.

Dla szybkiego i orientacyjnego określenia temperatury równowagi dwuwodnian - α -półwodnian* wygodnie jest posłużyć się diagramem równowag przejścia /Rys.22 str. 79 /, z którego można odczytać temperaturę przejścia dla dowolnego składu mieszanin kwasu fosforowego z kwasem siarkowym.

W nawiązaniu do metody kontroli warunków równowagi przez pomiar wilgotności względnej nad mieszaninę reakcyjną, opisaną w pierwszej części pracy /rozdz.3.2/ należy zaznaczyć, że wyniki własnych badań mogą być również opracowane i przedstawione w takiej postaci jak w cytowanej metodzie. Jak wiadomo, kontrola warunków równowagi tym sposobem jest możliwa tylko w systemie jednoreaktorowym, który to system w polskim przemyśle kwasu fosforowego nie jest jak dotychczas stosowany. Ewentualne przeliczenia danych równowagowych z fazy ciekłej /stężenia składników kwasu/ na wartości równowagowe wilgotności względnej /faza gazowa/ jest proste z tego względu, że punkty równowagi przejścia dwuwodnian - α -półwodnian* określano w niniejszej pracy z pomiarów prężności pary wodnej.

Badania nad wytrącaniem siarczanu wapniowego wykazały, że istotną rzeczą jeśli chodzi o warunki równowagi jest stężenie otrzymywanego kwasu fosforowego. Im to stężenie jest niższe /np. 28 - 29% P_2O_5 / istnieje większa tolerancja zmian temperatury prowadzenia procesu. Ewentualne wahania temperatury, czy też podniesienie temperatury mieszaniny reakcyjnej

ponad wartość wyliczonej temperatury równowagi nie powinno powodować zmiany stopnia uwodnienia siarczanu wapniowego. Przy wysokich stężeniach produkowanego kwasu /np. 32% P_2O_5 i więcej/ należy bardzo ostrożnie prowadzić proces, w temperaturach nieprzekraczających temperatur równowagowych, przy zachowaniu stabilności pozostałych parametrów procesu dwuwodnianowego.

Intensyfikacja procesów ekstrakcyjnego wytwarzania kwasu fosforowego przez stosowanie dodatków organicznych nie jest jak dotychczas sprawą zdecydowaną przesadzoną. Jakkolwiek bezsprzeczne jest działanie substancji organicznych na wzrost i pokrój kryształów, rozpuszczalność, warunki krystalizacji siarczanu wapniowego itp., to jednak praktyczne efekty są w niektórych przypadkach problematyczne. Wybór odpowiednich połączeń organicznych i ich ilość stanowi tu sprawę najważniejszą. Rzadko kiedy dodatek organiczny decyduje o optymalnym przebiegu całego procesu, częściej wpływa na niektóre tylko zjawiska, ujemnie działając na inne.

I tak się dzieje np. przy stosowaniu środków powierzchniowo czynnych typu alkilobenzenosulfonianów /ABS/ w procesach dwuwodnianowych. Jak stwierdzono, wpływają one dodatnio na wzrost i pokrój kryształów przy jednoczesnym zawężeniu pola krystalizacji dwuwodnianu. W procesach półwodnianowych te dwa efekty uwidaczniają się łącznie, co sprawia, że obecność w układzie reakcyjnym tego typu związków wpływa korzystnie, dodatkowo jeszcze stabilizując warunki prowadzenia procesu. Niebezpieczne są zbyt duże ilości detergentów, które mogą wtedy niekorzystnie wpływać na wzrost kryształów, ich filtrowalność, stopień rozkładu fosforytu itp. Wybór optymalnej ilości środków organicznych jest niesłychanie trudny z powodu

kumulacji tych dodatków w układzie reakcyjnym przy dłuższym czasie prowadzenia procesu. Wyraźna zmiana wielkości i charakteru kryształów siarczanu wapniowego powoduje również trudności w samym mechanicznym przebiegu procesu. Kryształy duże, ciężkie, o konsystencji gruboziarnistego piasku osiadają na dnie reaktora uniemożliwiając właściwe wymieszanie pulpy co w rezultacie prowadzi do zmian warunków równowagi procesu a niektórych wypadkach nawet do awarii mieszadeł.

Przeprowadzone badania nad możliwością rozszerzenia obszaru egzystencji procesów dwuwodnianowych wykazały, że żaden z wybranych preparatów organicznych /tabela 25/ nie stabilizuje dwuwodzianu powyżej linii równowagi / o około 2 K/. Obserwowano jednak wyraźny wpływ niektórych związków na szybkość odwadniania się dwuwodzianu. Związki te /produkty addycji tlenu etylenu do alkilofenoli i nienasyconych alkoholi tłuszczowych/ wyraźnie zwalniają szybkość przemiany fazowej. Korzystne ich działanie w procesach dwuwodnianowych pogłębia jeszcze fakt, że są to w większości wypadków połączenia organiczne o działaniu przeciwpłennym.

IV. SPIS LITERATURY

1. Literatura cytowana

1. J.Schroeder, W.Skudlarska, B.Tendaj, S.Zieliński,
Przem.Chem., 50, 417 /1971/
2. J.Schroeder, W.Skudlarska, B.Tendaj, S.Zieliński,
Przem.Chem., 50, 487 /1971/
3. J.Synowiec, Wpływ niektórych czynników na średni wymiar
kryształów soli nieorganicznych wytwarzanych w procesie
krystalizacji masowej, Wrocław 1971
4. J.Schroeder, S.Zieliński, W.Skudlarska, B.Tendaj,
Przem.Chem., 49, 471 /1970/
5. S.E.Dahlgren, Acta Polytech.Scand., 7, nr 271 /1960/
6. A.A. Taperowa, M.N.Szulgina, Ż.prikl.chim., 23, 32 /1950/
7. A.A.Taperowa, Ż.prikl.chim., 13, 643 /1940/
8. A.A.Taperowa, M.N.Szulgina, Ż.prikl.chim., 18, 521 /1945/
9. H.B.Woiser, T.V.Moreland, J.Phys.Chem., 36, 1 /1932/
10. E.W.Chamski, M.L.Czepielewiecki, Ż.prikl.chim., 32, 948/1959/
11. G.J.Tokarew, B.A.Kopylew, W.L.Warszawski, Ż.prikl.chim.,
42, 12 /1969/
12. A.N.Campbell, J.W.Coutts, Ind.Eng.Chem., 40, 1295 /1948/
13. M.L.Czepielewiecki, E.W.Chamski, Ż.prikl.chim., 32, 948/1959/
14. O.J.Kurtewa, E.B.Bruckus, Ż.prikl.chim., 31, 8 /1961/
15. E.W.Chamski, M.L.Czepielewiecki, Ż.prikl.chim.,
31, 976 /1958/
16. R.L.Gilbert, Ind.Eng.Chem., Proc.Des.a.Develop.,
6, 371 /1967/
17. S.Ikeno, K.Kaji, T.Tsuda, Gypsum a.Lime, 33, 1607 /1958/

18. S.E.Dahlgren, J.Agr.Food Chem., 8, 411 /1960/
19. K.K.Kelley, J.C.Southard, C.T.Anderson, U.S. Bureau of Mines Techn.Paper, 625, 39 /1941/
20. Pat. USA 3 467 496 /1969/
21. J.H.van't Hoff, E.F.Armstrong, W.Hinrichsen, F.Weigert, G.Just, Z.Physik.Chem., 45, 257 /1903/
22. A.A.Turcew, Izv.Akad.Nauk SSSR, sier.geolog., 4, 180 /1939/
23. I.I.Korolkow, A.W.Krupnowa, Ż.prikl.chim., 26, 907 /1953/
24. K.Murakami, H.Tanaka, Gypsum a.Lime, 1, 841 /1955/
25. T.Toriumi, R.Hara, Technol.Rep.Tohoku Uniw., 12, 572 /1938/
26. A.B.Zdanowski, G.A.Własow, Ż.prikl.chim., 44, 15 /1971/
27. Pat. USA 2 002 547 /1935/
28. T.D.Farr, TVA Chem.Eng.Rept., 8, 48/1950/
29. O.I.Kurtewa, E.B.Bruckus, Ż.prikl.chim., 34, 1714/1961/
30. T.Yamada, N.Koike, M.Ito, S.Nogai, Gypsum a.Lime, 42, 19 /1959/
31. M.Man, I.Purcarea, Rev.Chim., 18, 591 /1967/
32. A.A.Kinrzałow, L.D.Skrylew, S.I.Rempel, I.A.Sibirczew, Ż.prikl.chim., 42, 2700 /1969/
33. T.W. Lubczenko, B.A. Kopylew, M.E.Pozin, Ż.prikl.chim., 40, 2225 /1967/
34. B.A.Kopylew, T.W.Lubczenko, M.E.Pozin, Ż.prikl.chim., 42, 2429 /1969/
35. M.L.Czepielewiecki, N.K.Pado, Trudy NIUIF, 163, 14 /1959/
36. W.D.Kuzniecowa, Kristały i krystalizacja, Moskwa 1954
37. A.A.Sokołowski, Ż.chim.promyszl., 13, 92 /1936/
38. K.Murakami, Y.Ijima, K.Saiti, K.Sano, K.Shindo, Gypsum a.Lime, 62, 7 /1963/

39. R.L.Gilbert, Ind.Eng.Chem., Proc.Des.a.Develop.,
5, 388 /1966/
40. T.Moriyama, J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect.,
67, 1513/1964/
41. U.Glabisz, H.Gabryel, Z.Dąbrowski, Prace Naukowe WSE
Wrocław, 53, 109 /1972/
42. U.Glabisz, H.Gabryel, Z.Dąbrowski, Przem.Chem.,
52, 293 /1973/
43. S.E.Dahlgren, R.Hakansson, Acta Polytech.Scand., 52 /1966/
44. W.Kowalski, Chem.Stos., 3A, 295/1965/; 1A, 81 /1970/
45. O.W.Nejman, M.N.Bielikowa, Kolloid.Ż., 33, 836 /1968/
46. V.Medvegyev, F.Szöllösi, T.Vegyiművek, M.Fejlesztési,
Chem.Prum., 11, 538 /1970/
47. Pat.jap. 239 163 /1957/
48. S.Ikeno, K.Kaji, J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect.,
62, 47 /1959/
49. K.Kaji, J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect., 64, 506 /1961/
50. K.Kaji, J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect., 64, 246 /1961/
51. K.Murakami, H.Tanaka, Gypsum a.Lime, 61, 273/1962/
52. K.Murakami, H.Tanaka, L.Sudo, Gypsum a.Lime, 54, 207 /1961/
53. Pat.USA 3 192 014 /1965/
54. Pat.jap. 315 333 /1964/
55. Pat.kan. 880 214 /1971/
56. Pat.USA 3 645 677 /1972/
57. Pat.USA 3 437 437 /1969/
58. Pat. NRF 2 039 357 /1971/
59. Pat.USA 3 594 123 /1971/
60. J.Kępiński, Z.Szyroki, Prace Naukowe WSE Wrocław,
45, 123/1970/

61. Z.Szyroki, R.Pajewski, Prace Naukowe WSE Wrocław,
45, 129 /1970/
62. Z.Szyroki, J.Łuczyńska, W.Prejczuk, Prace Naukowe
WSE Wrocław, 45, 135 /1970/
63. U.Glabisz, H.Gabreyl, I.Kania, Prace Naukowe WSE Wrocław,
45, 141 /1970/
64. A.Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry,
Technique of Organic Chemistry, t.1, New York 1959
65. G.P. Baxter, C.H.Hickey, W.C.Holmes, J.Am.Chem.Soc.,
29, 127 /1907/
66. G.P.Baxter, J.E.Lansing, J.Am.Chem.Soc., 42, 419 /1920/
67. G.P.Baxter, F.K.Bezzenberger, C.H.Wilson, J.Am.Chem.Soc.,
42, 1386 /1920/
68. R.E.Wilson, J.Am.Chem.Soc., 43, 704 /1921/
69. G.P.Baxter, W.C.Cooper, J.Am.Chem.Soc., 46, 923 /1924/
70. F.H.Getman, Outlines of Physical Chemistry, New York 1946
71. H.Günter, Chem.Tech., 17, 97 /1965/
72. O.A.Hougen, K.M.Watson, Chemical Process Principles,
New York 1947
73. H.Lux, Technika Laboratoryjna w chemii nieorganicznej,
Warszawa 1960
74. W.A.Hamond, J.R.Withrow, Ind.Eng.Chem., 25, 653 /1933/
75. C. C.Raghunathan, I.S.Hamsath, K.R.Narasing, Indian Chem.
Eng., 10, 67 /1968/
76. F.A. Lenfesty, T.D.Farr, J.C.Brosheer, Ind.Eng.Chem.,
44, 1448 /1952/
77. E.Bartlett, J.Am.Chem.Soc., 49, 65 /1927/
78. N.A.Lange, Handbook of Chemistry, Sundusky Ohio 1952
79. I.A.Kablukow, K.I.Zagwozdkin, Z.anorg.Chem., 224, 315 /1935/

80. M.M.Striplin, Ind.Eng.Chem., 33, 910 /1941/
- 81..Monsanto Chemical Co., Techn.Bull. nr P-26, St.Luis 1946
- 82..O.P.Kharbanda, Ind.Chemist., 32, 120 /1956/
83. Kalendarz Chemiczny, cz.I., 246, Warszawa 1954
84. W.M.Wdowienko, M.A.Razanow, Radiochimia, 7, 39/1965/;
7, 442 /1965/
85. W.W.Nalimow, N.A.Czernowa, Statystyczne metody planowania
doświadczeń ekstremalnych, Warszawa 1967
86. W.Schmidt, Chem.Ing.Tech., 43, 583 /1971/
87. A.J.Comstock, S.J.Jurnack, R.W.Mooney, Ind.Eng.Chem.,
51, 325 /1959/
88. R.W.Mooney, A.J.Comstock, R.L.Goldsmith, G.J.Meisenhelter,
Ind.Eng.Chem., 52, 427 /1960/
89. M.J.Aia, R.L.Goldsmith, R.W.Mooney, Ind.Eng.Chem.,
53, 55 /1961/
90. J.D.Hatfield, D.W.Rindt, A.V.Slack, Ind.Eng.Chem.,
51, 677 /1959/
91. A.T.Zdukos, B.M.Chaimow, Uzb.chim.Ż., 15, 15/1971/
92. G.B.Gilmanowa, I.N.Szokin, S.L.Achnazarowa, Izv,wys.
uczebnych zawied., chim. i chim.tiechnoż., 14, 1064/1971/
93. G.B.Gilmanowa, I.N.Szokin, S.L.Achnazarowa, E.L.Jachontowa,
Chim,Promysl., 47, 356 /1971/
94. J.Schroeder, A.Matynia, S.Zieliński, Przem.Chem.,
52, 112 /1973/
95. J.Czermiński, A.Iwasiewicz, Z.Paszek, A.Sikorski, Metody
statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym,Warszawa 1970
96. Z.Hellwig, Elementy rachunku prawdopodobieństwa i staty-
styki matematycznej, Łódź 1969
97. E.L.Lehman, Testowanie hipotez statystycznych, Warszawa 1969

98. J.Schroeder, A.Matynia, S.Zieliński, Komunikat ITNiNM
Politechniki Wrocławskiej nr 1 /1972/
99. H.L.Marshall, S.B.Hendriks, W.L.Hill, Ind.Eng.Chem.,
32, 1631 /1940/
100. E.W.Chamski, Ż.nieorg.chim., 4, 2399 /1959/
101. O.I.Kurtcewa, E.B.Bruckus, Ż.prikl.chim., 34, 1675/1967/
102. S.I.Szpunt, Z.I.Gusiewa, Ż.prikl.chim., 40, 1675/1967/
103. A.Adami, M.J.Ridge, J.Appl.Chem., 18, 361 /1968/
104. A.Fowler, H.G.Howell, K.K.Schiller, J.Appl.Chem.,
18, 366 /1968/
105. K.Haas, L.Jäger, J.Nyvtl, Collection.Czechoslov.Chem.
Communs., 37, 744/1972/
106. G.O.Pilojan, O.S.Nowikowa, Ż.nieorg.chim, 12, 602 /1967/
107. R.Pice, Tonind.-Ztg.Keram.Rundsch., 95, 29 /1971/
108. M.Murat, C.Comel, Tonind.-Ztg.Keram.Rundsch. 95, 29 /1971/
109. A.Ostrowski, Silikattechnik, 22, 14 /1971/
110. J.R.Clifton, Nature, Phys.Sci., 232, 125 /1971/
111. J.Bensted, S.P.Varma, Nature, Phys.Sci., 232, 174 /1971/
112. T.Penkala, Optyka kryształów, Warszawa 1955
113. G.Charlot, Metody analiticheskoj chemii, Moskwa-Leningrad 1966
114. K.Akerman, Gips i anhydrit, Warszawa 1964
115. K.Akerman, D.Kozak, B.Chmiel, Cement, Wapno, 26, 19 /1971/
116. F.N.Kelman, E.B.Bruckus, R.Ch.Oszerowicz, Metody analiza
pri kontroli proizvodstva siernoj kisloty i fosfornych
udobrienij, Moskwa 1963
117. Zjednoczenie Przemysłu Organicznego, Informator branży
chemicznych środków pomocniczych, t.1-6, Warszawa 1972

2. Literatura niecytowana

1. M.Klimek, S.Nowak, Biuletyn IChN nr 2 , 132 /1972/
2. M.Klimek, K.Bednarski, Biuletyn IChN nr 5, 21 /1973/
3. W.Skudlarska, S.Zieliński, Biuletyn IChN nr 5, 51 /1973/
4. W.Waggaman, Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers, New York 1953
5. R.Noyes, Phosphoric Acid by the Wet Process, Chemical Process Review nr 9, Park Ridge, New Jersey 1967
6. G.S.Beveridge, R.G.Hill, Chem.Proc.Eng., 49, 61 /1968/
7. A.V.Slack, Phosphoric Acid, t.1, New York 1968
8. Gmelin's Handbuch der Anorganische Chemie, Calcium nr 28 /1961/; Phosphor nr 16 /1965/.
9. M.E.Pozin, Technologia mineralnych solej,
 t.2 , Leningrad 1970