

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

И.Н.Ножкина, В.М.Витюгин

(Представлена научным семинаром кафедры ОХТ)

Вопрос улучшения условий выращивания крупнокристаллического сульфата аммония в сатураторном процессе коксохимического производства в настоящее время решается в основном путем использования технических приемов (перемешивание и др.). На ряде производств при массовой кристаллизации практикуют введение модификаторов-растворимых солей с целью укрупнения кристаллов твердой соли [2]. Широкому применению этого способа препятствует его слабая теоретическая разработка. Подбор соответствующих добавок и определение их эффективной концентрации в растворе сводится к исследованию методом последовательных приближений.

Как известно, характер влияния примесей определяется одновременно несколькими факторами. Химическое родство примеси с кристаллизующим веществом способствует образованию комплексных и двойных солей [1]. Способность примеси адсорбироваться поверхностью кристалла приводит к избирательному изменению скорости роста граней кристалла [3]. В целом же механизм влияния примеси зависит от природы ионов их, поэтому величина силового поля иона может служить показателем при выборе модификаторов для укрупнения кристаллических продуктов.

Величиной, приближенно характеризующей силовое поле иона, служит обобщенный момент m [4], численное значение которого определяется в основном двумя свойствами молекулы: ее средним электрическим моментом, зарядом ионов, дипольным моментом молекулы и их размерами. Для ионных и металлических жидкостей обобщенный момент равен

$$m = \frac{e z}{z},$$

 e - заряд иона, z - радиус иона

Согласно молекулярной теории поверхностных явлений Семенченко [4], чем больше радиус обобщенного момента основного вещества и примеси для расплавов солей и металлов, тем сильнее влияет примесь на размеры кристалла. Если M молекулы примеси больше m основного вещества – дисперсность кристаллического осадка уменьшается, если она меньше, то увеличивается. Характер этого воздействия выражается в изменении поверхностной энергии кристалла под влиянием примеси. При введении примеси, уменьшающей свободную поверхностную энергию кристалла, размер последнего уменьшается. Повышение степени дисперсности растет параллельно поверхностной активности данной примеси, которая, в свою очередь, **повышается при уменьшении заряда иона примеси и возрастании величины радиуса его.**

Взаимосвязь между эффективностью воздействия примеси и природой ее ионов установлена также для кристаллизации солей из водных растворов [5]. Она проявляется в изменении габитуса кристалла под воздействием примеси в зависимости от величины силового поля иона ее. Действие ионов растворимой примеси при этом сводится к увеличению скорости ориентации зародышей, что приводит к снижению агрегации и в конечном итоге к образованию более упорядоченных структур. Согласно данным Тильманса [5], эффект воздействия примесей тем сильнее, чем больше величина силового поля ионов их. Эта величина характеризуется автором, как ионный потенциал и способность к деформации кристалла:

$$F = \frac{Z^e}{r^2}, \quad \begin{array}{l} r - \text{радиус иона,} \\ Z^e - \text{заряд иона.} \end{array}$$

Согласно вышеизложенным положениям, дисперсность кристаллического сульфата аммония должна понижаться при использовании в качестве примесей солей, величина силового поля молекул которых выше величины силового поля $(NH_4)_2SO_4$. Для проверки этого положения исследовались сернокислые соли Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Кроме того, выбор добавок был обусловлен целесообразностью использования их в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений. Кристаллизация сульфата аммония в присутствии 0,2% добавок осуществлялась в политермических условиях при охлаждении суспензии насыщенного при 60°C раствора сульфата аммония и твердой соли его от 65 до 24°C. Кристаллизация велась в условиях постоянного перемешивания механической мешалкой со скоростью 120 об/мин в течение двух часов.

Т а б л и ц а I

Выход крупного класса и форма кристаллов сульфата аммония
в зависимости от величины силового поля катиона

Ион добавки	NH_4^+	K^+	Na^+	Cd^+	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
IO^2	-	3,58	4,87	9,25	10,55	-	11,45	-	12,17	-	-
IO^6	3,65	3,80	4,92	9,0	11,5	12,54	14,2	15,17	15,7	31,9	33,9
Выход класса + 0,25 мм	84,1	88,2	91,4	97,7	96,6	99,4	98,1	96,2	92,9	83,5	85,8
Форма кристалла	Плоская широкоаблитчатая			Переход в призматическую форму			Переход в призматическую бипирамидальную				

Показателем, характеризующим качество твердого продукта по гранулометрическому составу, служил выход кристаллов, крупнее 0,25 мм. Результаты опыта представлены в табл. I

Эффект воздействия примесей на процесс укрупнения сульфата аммония возрастает только до определенного элемента – меди. Это объясняется тем, что в данном случае имеет место двоякого рода воздействие примеси на дисперсность сульфата аммония. С одной стороны, с возрастанием величины силового поля иона примеси дисперсность кристаллического продукта иона уменьшается, с другой – нарастающая способность иона примеси к деформации приводит к изменению габитуса кристалла основной соли. Для сульфата аммония это проявляется в переходе плоских широкотаблитчатых кристаллов в призматические, призматически-бипирамидальные, игольчатые. В зависимости от формы, принимаемой кристаллом под воздействием примеси, крупность кристаллического продукта может возрастать или уменьшаться. Для сульфата аммония образование призматически-бипирамидальной формы кристалла под воздействием ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} сопровождается обогащением кристалла новыми гранями, увеличением дисперсности твердой соли.

Максимальную возможность к улучшению гранулометрического состава сульфата аммония имеют ионы примесей с оптимальной величиной силового поля иона. Как показали исследования широкого круга примесей, к ним относятся ионы Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Сернокислые соли этих ионов были испытаны нами в качестве примесей при изотермической кристаллизации сульфата аммония в лабораторных условиях с соблюдением режима, близкого к сатураторному. Выход крупного класса при этом возрастал на 12–16%. Эффективность воздействия примесей, выбранных с учетом величины силового поля ионов, на процесс укрупнения сульфата аммония была подтверждена промышленными испытаниями, проведенными на Кемеровском коксохимическом заводе. Содержание крупного класса (+ 0,25 мм) под влиянием примесей магния и марганца возрастало в твердом продукте за время испытания на 15–20%.

Л и т е р а т у р а

1. В.Д.Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. Гостехиздат, М., 1954.
2. Промышленная кристаллизация. Сб. трудов НИОХИМ, т.20, "Химия", 1969.
3. В.А.Мокиевский, И.А.Мокиевская. Влияние примесей буры в растворе на габитус и скорость роста кристаллов. Зап.Всес.Мин.Общества, ч.2, сер. 2, вып. I, 1950.

4. В.К.Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. Гостехиздат, М., 1957.
5. Ю.Я.Тильманс. Кристаллизация солей и водных растворов в присутствии примесей различных ионов. Изд. Кирг. ССР, 1957.