

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Марченко Лариса Іванівна**

УДК 661.634.2:66.065.51

**КРИСТАЛІЗАЦІЯ В ЕКСТРАКТОРІ ПРИ ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДІ НАПІВГІДРАТУ  
СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ В ДІГІДРАТ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ**

05.05.13-машини та апарати хімічних виробництв

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Суми-1999

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі прикладної екології та безпеки життєдіяльності Сумського державного університету

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор  
ПЛЯЦУК ЛЕОНІД ДМИТРОВИЧ,  
Сумський державний університет,  
завідувач кафедри прикладної екології  
та безпеки життєдіяльності

Офіційні опоненти: доктор технічних наук  
ШТАНГЄЄВА НАДІЯ ІВАНІВНА,  
професор, Київський Університет харчових технологій  
  
кандидат технічних наук  
ВАКАЛ СЕРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ,  
заступник директора з наукової роботи “МінДіП”

Провідна установа – ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Захист відбудеться “ 26 ” лютого 1999 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 55.051.03 при Сумському державному університеті за адресою: 244007, Суми, вул. Р.-Корсакова, 2,

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній бібліотеці Сумського державного університету за адресою: Суми, вул.Р.-Корсакова, 2.

Автореферат розіслано ” 24 ” січня 1999 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В.Г.Неня

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Оптимізація існуючих схем виробництва екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК), основна частина якої використовується для одержання добрив, набула особливого значення з декількох причин. По-перше, щорічна потреба сільського господарства України у фосфорних добривах перевищує 2 млн.т (у перерахунку на  $P_2O_5$ ), хоч на початку 90-х років вироблялося лише 1,3 млн.т, і цей показник продовжує знижуватися. По-друге, фосфор, який регулярно вилучається з ґрунтів при збиранні врожаю, не може бути відновленим природними процесами подібно до азоту. Крім того, слід зауважити про екологічні проблеми, що пов'язані із зберіганням фосфогіпсу – багатотоннажного відходу фосфорнокислотних виробництв, - якого накопичилося на території України за приблизними оцінками більш ніж 200 млн. тонн.

Перелічені причини загострюють задачу оптимізації виробництва ЕФК, розв'язати яку можна при поступовому впровадженні прогресивних технологій, наприклад, напівгідратно-дигідратного методу виробництва ЕФК, що дозволяє одержувати кислоту високої концентрації та фосфогіпс з мінімальним вмістом домішок, придатний для подальшого використання.

В останній час при дослідженні засобів оптимізації різних процесів, в тому числі і кристалізації, значна увага приділяється обчислювальному експерименту, цінність якого безумовна, якщо він ведеться на базі математичних моделей, що ґрунтуються на принципах фізичних і фізико-хімічних закономірностей, покладених в основу процесу. Але аналіз літературних даних про перекристалізацію напівгідрату в фосфогіпс приводить до висновку, що до цього часу не створено достовірної цілісної картини, яка б описувала кінетику та механізм цього процесу в розведених фосфорнокислотних розчинах при невисоких температурах, тобто в умовах, найбільш близько моделюючих стадію гідратації напівгідрату при виробництві ЕФК. Наявні дані відзначаються протиріччями, навіть взаємовиключними ствердженнями, тому й потребують уточнення і перевірки, що й обумовлює актуальність та направленість даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології та безпеки життєдіяльності Сумського державного університету, що пов'язані з тематикою “Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології” відповідно до науково-технічної програми Міністерства освіти України (номер державної реєстрації 0194U029586), а також до державної науково-технічної програми 5.53.10 “Нетрадиційні види мінеральної сировини. Пошук, оцінка, видобування і використання” (номер державної реєстрації 0193U040347), що фінансується Державним комітетом України з питань науки і технологій та відповідає науковому напрямку “Екологічно чисті виробництва”, який розробляється на кафедрі.

**Мета роботи.** Встановлення кінетичних закономірностей перекристалізації напівгідрату сульфату кальцію в дигідрат залежно від фізико-хімічних параметрів процесу та гідродинамічної обстановки в екстракторі, а також оптимізація на базі одержаних результатів напівгідратно-дигідратного методу виробництва ЕФК.

**Задачі дослідження.** Для досягнення поставленої мети потрібно розв'язати такі задачі:

- встановити залежність швидкості перекристалізації напівгідрату в фосфогіпс та гранулометричних характеристик отриманого кристалічного продукту від умов, при яких здійснюється розклад фосфатної сировини;
- вивчити вплив домішок, а також гідродинамічних і технологічних параметрів на процес гідратації напівгідрату сульфату кальцію в фосфорнокислотних розчинах;

- провести кількісну оцінку кінетичних показників процесу перекристалізації, що враховує наявність домішок та їх концентрацію в гідратуючій суспензії;
- побудувати математичну модель, яка описує гідродинамічну обстановку в екстракторі;
- виконати дослідження з оптимізації напівгідратно- дигідратного способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Встановлено залежність швидкості перекристалізації напівгідрату сульфату кальцію в дигідрат та гранулометричних характеристик кристалів від умов, при яких відбувається кристалізація вихідного напівгідрату. Вивчено вплив домішок, а також технологічних і гідродинамічних параметрів на процес гідrataції напівгідрату. Розроблено методику розрахунків, що дозволяє обчислити тривалість індукційного періоду в процесі перекристалізації напівгідрату залежно від якісного та кількісного вмісту домішок. Побудовано математичну модель гідродинамічної обстановки в екстракторі. Знайдено умови розкладення апатиту, при яких утворюється нестабільний напівгідрат, що легко перекристалізується в фосфогіпс.

**Практична цінність роботи.** Встановлено і вивчено фактори, що впливають на кінетику перекристалізації напівгідрату в дигідрат. Розроблено методику розрахунків індукційного періоду, яка дозволяє оцінити дію домішок. На базі експериментальних результатів запропоновано принципову схему напівгідратно- дигідратного методу виробництва ЕФК, що підтверджено авторським свідоцтвом “Способ получения фосфорной кислоты”. Видані практичні рекомендації для впровадження на дослідному заводі ВАТ “ГІРХІМПРОМ” (м.Львів).

**Особистий внесок здобувача** полягає в проведенні експериментів, обробці та аналізі їх результатів; розробці методики розрахунків для кількісної оцінки кінетичних залежностей та перевірки їх на адекватність; побудові математичної моделі, що описує гідродинамічні умови в екстракторі; розробці принципової схеми та рекомендацій щодо оптимізації напівгідратно-дигідратного методу одержання ЕФК з мінімальними конструктивними і технологічними змінами в діючих виробництвах.

**Апробація роботи.** Основні положення дисертації доповідались та обговорювались на Міжнародній науково-практичній конференції ”Проблеми економії енергії” (м. Львів, 1998), на науково-практичній конференції “Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов» (Запорізька обл., с.Кирилівка, 1998), на XXXVI Міжнародному семінарі з проблем моделювання та оптимізації композитів «Компьютерное материаловедение и обеспечение качества» ( м. Одеса, 1997 ), на науковій конференції « Проблемы і перспективи діяльності гірничохімічних підприємств України» ( м. Львів, 1997 ), на науково-технічних конференціях викладачів, співробітників, аспірантів і студентів Сумського державного університету (1997, 1998 ).

**Публікації.** За матеріалами роботи опубліковано вісім статей, тези двох доповідей на конференціях та одержано авторське свідоцтво.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Робота складається з вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 133 сторінках машинописного тексту, ілюстрації включають 65 рисунків. У бібліографії подано 153 джерела. Додатки складають 34 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтована доцільність та актуальність вивчення проблеми кристалізації при фазовому перетворенні напівгідрату сульфату кальцію в дигідрат у багатокомпонентних системах, мета роботи, наукова новизна та практична цінність. Наведено основну інформацію про апробацію роботи, публікації та структуру дисертації.

**У першому розділі** викладено огляд літератури з основ напівгідратно-дигідратного методу одержання ЕФК, який включає суть хімічних перетворень для складових компонентів вихідної сировини, характеристики кристалогідратів сульфату кальцію та механізм їх фазових перетворень, що визначає технологічне і апаратурне оформлення виробництва фосфорної кислоти у напівгідратно-дигідратному режимі.

Спосіб осадження фосфогіпсу впливає на якісні показники фосфорної кислоти і кристалів, що утворюються, тому моделювання процесів кристалізації та роботи екстракторів набуває першочергового значення. У зв'язку з цим проаналізовано сучасний стан математичного моделювання процесів масової кристалізації, в тому числі розробка методів і алгоритмів для розв'язання задач оптимізації.

На основі виконаного аналізу визначені мета і завдання досліджень.

**У другому розділі** розглянуто фізико-хімічні основи процесу перекристалізації напівгідрату в дигідрат.

Дослідження проводилися в закритому термостатованому екстракторі, обладнаному дозуючими ємностями для подавання рідких та сипких реагентів, а також пропелерною мішалкою з електродвигуном і блоком приладів для підтримування фіксованої кількості обертів. Температура регулювалась за допомогою контактного термометра, з'єданого з реле термостата.

Встановлено, що здатність напівгідрату до перекристалізації в дигідрат залежить від способу його утворення. Більш легко оводнюється напівгідрат, одержаний дегідратацією гіпсу в концентрованих розчинах азотної або фосфорної кислоти (рис. 1). Але вивчення фазового перетворення для такого напівгідрату є недоцільним, оскільки в першому випадку навіть при енергійній промивці не вдається позбавити тверду фазу від домішок нітрат-аніону, а в другому - має місце осадження значної кількості фосфату кальцію. Тому найбільш обґрунтованим способом одержання напівгідрату є взаємодія  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з фосфорнокислотним розчином монокальційфосфату подібно до тих реакцій, що протікають при розкладанні сірчаною кислотою апатиту, зваженого в фосфорній кислоті.

Доведено, що швидкість перекристалізації  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  залежить не лише від концентрації гідратуючих розчинів, але й від температури (рис. 2).

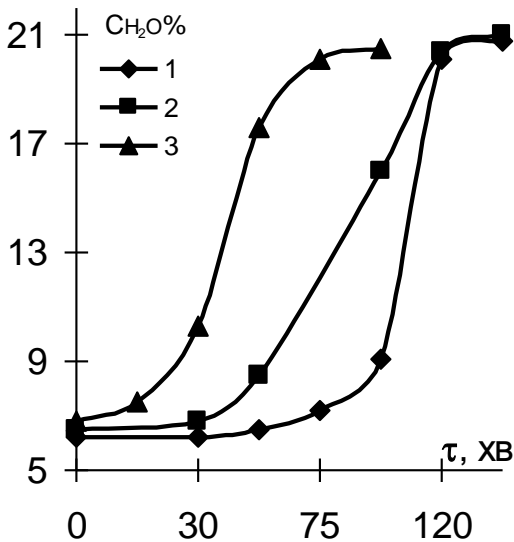


Рис. 1 - Кінетичні криві оводнення напівгідрату, одержаного: 1 - при взаємодії  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 - при азотнокислотній, 3 - фосфорнокислотній дегідратації гіпсу

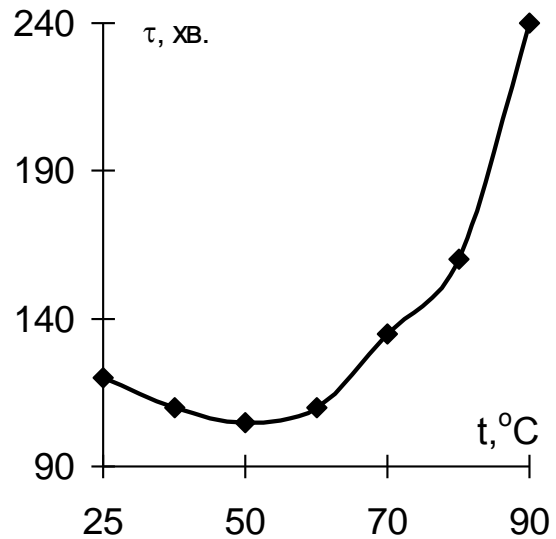


Рис. 2 - Залежність тривалості повного фазового переходу  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у фосфорній кислоті (15%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) від температури.

На характер фазового перетворення  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  впливає співвідношення  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  як при кристалізації напівгідрату, так і при його гідратації. Наші дослідження показали, що швидше оводнюється напівгідрат, отриманий за умов надлишку іонів  $\text{Ca}^{2+}$  проти їх стехіометричної кількості, причому швидкість гідратації тим більша, чим більше розведені розчини фосфорної кислоти використовуються. Це пов'язано з тим, що поряд з осадженням напівгідрату кристалізується  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристали якого ізоморфні кристалам гіпсу, внаслідок чого вони можуть служити центрами кристалізації для  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , прискорюючи тим самим процес гідратації напівгідрату. В більш концентрованих розчинах фосфорної кислоти розчинність гідрофосфату зростає, тому зменшується кількість  $\text{CaHPO}_4$  в твердій фазі і тому його присутність майже не впливає на швидкість оводнення напівгідрату.

Уведення в гідратуючі розчини вільної сірчаної кислоти (близько 2% до маси вихідного напівгідрату) різко скорочує час повного фазового переходу за рахунок зменшення тривалості індукційного періоду, що пояснюється впливом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на розчинність кристалогідратів сульфату кальцію та зміною співвідношення значень відносних пересичень розчину по напівгідрату та дигідрату.

Надлишок  $\text{CaO}$  в суспензії, навпаки, гальмує процес фазового перетворення, оскільки зменшує розчинність напівгідрату і сповільнює його розчинення. Додавання 80% сірчаної кислоти від тієї стехіометричної кількості, що необхідна для нейтралізації надлишкових іонів кальцію, не тільки повністю знімає сповільнюючий ефект  $\text{CaO}$ , але й частково прискорює перекристалізацію напівгідрату в дигідрат.

Одержані дані дозволяють прогнозувати швидкість переходу  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  за відомостями про співвідношення  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  при осадженні та гідратації напівгідрату, а також впливати на кінетику перекристалізації, задаючи необхідну концентрацію іонів  $\text{Ca}^{2+}$  або вільної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в гідратуючих суспензіях.

**Третій розділ** присвячений дослідженню впливу режимних параметрів на кінетику процесів, що протікають в екстракторі.

Встановлено, що домішки в суспензії, яка містить 10 – 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , змінюють її фізико-хімічні властивості. Так, наявність сполук магнію збільшує в'язкість рідкої фази і перешко-

джає дифузії розчинених речовин, внаслідок чого сповільнюється оводнення напівгідрату і утворюється дрібнодисперсний осад, забруднений нерозчинними фосфатами. Це призводить до значних втрат  $P_2O_5$ , що усугублюються механічними причинами, заподіяними поганими фільтруючими якостями фосфогіпсу.

Сполуки алюмінію, навпаки, прискорюють процес перекристалізації напівгідрату, незважаючи на погіршення реологічних властивостей рідкої фази за наявності  $Al^{3+}$ . Але при цьому присутність  $AlPO_4$  в суспензії спричиняє до співкристалізації  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  поряд з  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , особливо в розведених розчинах. Таким чином, іони  $Mg^{2+}$  і  $Al^{3+}$  в гідратуючих розчинах сприяють утворенню кристалічних осадів складного вмісту, в яких питома вага фосфатів досить висока (рис. 3 і 4).

Наші дослідження довели, що нейтралізувати шкідливу дію сполук магнію і алюмінію та зменшити втрати  $P_2O_5$  можна підвищенням концентрації фосфорної кислоти або додаванням вільної  $H_2SO_4$ , оскільки в цьому разі збільшується розчинність фосфатів магнію і алюмінію.

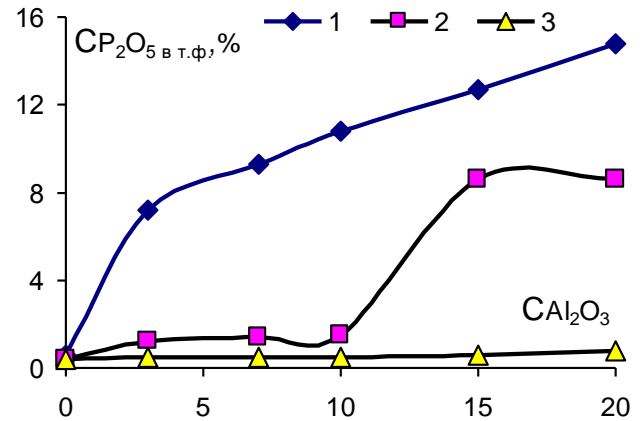
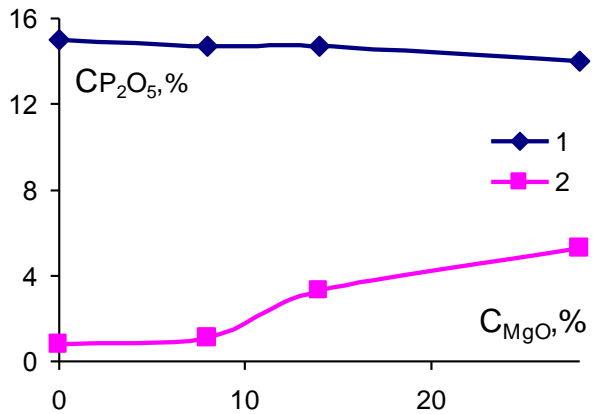


Рис. 3 - Розподілення  $P_2O_5$  між рідкою (1) і твердою (2) фазами після завершення гідратації напівгідрату залежно від вмісту  $MgO$  в суспензії

Рис. 4 - Осадження  $P_2O_5$  в тверду фазу залежно від вмісту  $Al_2O_3$  в суспензії при концентрації  $P_2O_5, \%$ : 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20

Встановлено, що процес перекристалізації напівгідрату залежить від гідродинамічної обстановки в апараті, яка впливає на швидкість росту та гранулометричні характеристики кристалів, що досліджувалися на скануючому фотоседиментографі "FRITSH ANALIZETTE – 20" з комп'ютерною програмою, за допомогою якої на основі закону Стокса обчислювалися розміри кристалів :

$$r = \sqrt{\frac{\rho_{кр} \cdot v \cdot dw/d\tau}{2g(\rho_{кр} - \rho_0)}} \quad (1)$$

Слід зауважити, що вивчалась гідродинамічна область за значень критерію Пекле  $Pe > 0,6$ , при якому забезпечується режим повного зависання всіх частинок у потоці, що створює ідентичні якісні умови для всієї досліджуваної гідродинамічної області.

Суміщення гістограм кристалів фосфогіпсу, отриманих за умов різної гідродинамічної обстановки (рис. 5), свідчить про однотипність гістограм, одержаних при швидкості оборотів мішалки 150 і 300 об/хв, і відмінність гістограми при швидкості 450 об/хв, яка характеризується двома максимумами. Останнє пояснюється ламанням кристалів завдяки великій інте-

нсивності перемішування та впливом маломасштабної турбулентності на структуру пограничного шару поблизу поверхні частинки відповідно до гіпотези Ландау про характер затухання турбулентності у в'язкому підшарі. Найбільше вплив пульсаційних швидкостей спостерігається у пристінній зоні, де їх значення перевищує аналогічний показник в інших частинах апарата в 2,5 – 3 рази. Це відповідає збільшенню локальної дисипації енергії, що й викликає появу двох максимумів на гістограмі.

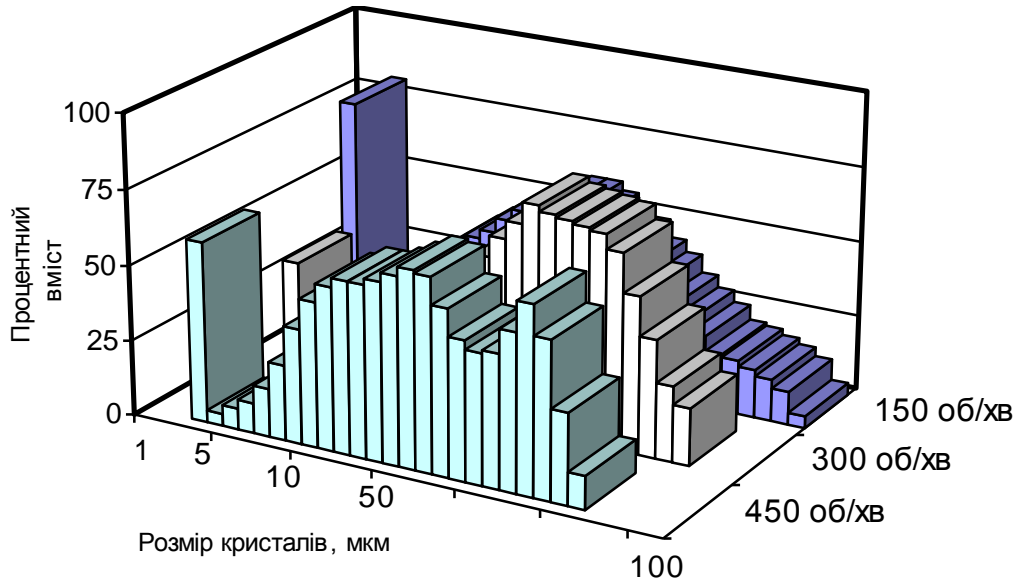


Рис. 5 - Суміщення гістограм кристалів фосфогіпсу, отриманих за різних гідродинамічних умов

Для опису залежності масопередачі від інтенсивності перемішування використовувалось рівняння, що враховує вплив маломасштабної турбулентності на структуру пограничного шару поблизу поверхні частинки :

$$b = 0,267 (e_0 n)^{1/4} Sc^{-3/4}, \quad \text{де} \quad e_0 = N / r_{cp} \cdot V. \quad (2)$$

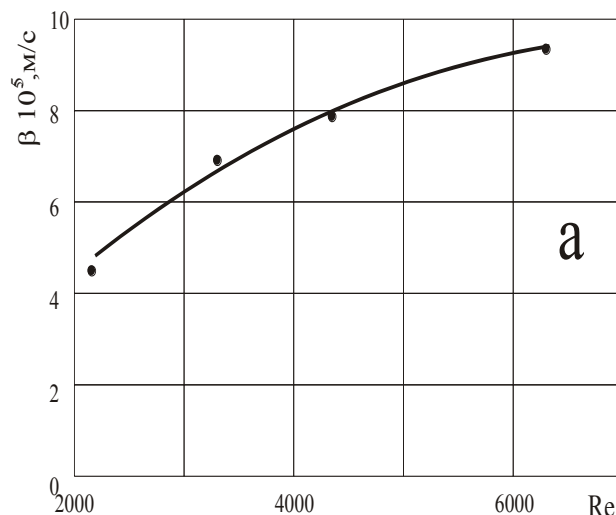


Рис. 6 - Залежність коефіцієнта масопередачі ( а ) і коефіцієнта кореляції Пірсона ( б ) від гідродинамічної обстановки

Відсутність залежності коефіцієнта масопередачі від розмірів кристалів у рівнянні (2) пояснюється тим, що швидкість масообміну контролюється турбулентними пульсаціями, розмір яких по порядку величин близький до товщини в'язкого підшару і не залежить від роз-



міру тіла, що обтікається рідиною. Рівняння (2), одержане на основі такого вихідного посилення, повинно бути застосоване тільки для частинок, розмір яких для апаратів з мішалкою відповідає умові  $d_p \geq 0,06-0,1$  мм, що в наших дослідах задовольнялася. Дані розрахунків у вигляді залежності  $\beta = f(\text{Re})$  наведені на рис. 6(а).

Для перевірки нормальності розподілу використовувалась їх оцінка за  $\chi^2$ -критерієм (квадратом коефіцієнта кореляції Пірсона), значення якого зменшуються із зростанням критерію Рейнольдса (рис. 6 б). Але навіть для найбільшого значення  $\chi^2$ -критерію ( $\text{Re} = 2220$ ,  $\chi^2 = 0,302538$ ) 99% рівень вірогідності стандартного нормального розподілу складає 14,256, а оскільки  $14,256 \gg 0,302538$ , то для всього досліджуваного гідродинамічного інтервалу можна стверджувати про нормальність розподілу одержаних кристалів фосфогіпсу.

**У четвертому розділі** на основі отриманих спостережень за гідродинамічною обстановкою в екстракторі запропоновано математичну модель циркуляційних потоків рідкої фази і гідродинаміки моно- і полідисперсної твердої фази, а також викладено кількісний опис кінетики перекристалізації напівгідрату в дигідрат.

При спрощеному розгляді контактування рідкого середовища з кристалічним матеріалом в екстракторі та сукупності складних фізико-хімічних властивостей системи можна виділити структурну схему потоків, яка є симетричною і складається з  $N$  комірок ідеального перемішування в зоні циркуляції об'ємом  $V_i$ , комірок мішалки об'ємом  $V_m$  і умовних комірок сепарації. Продуктивність мішалки  $q$  пов'язана з кутовою швидкістю  $\omega$  і діаметром мішалки  $d$  співвідношенням

$$q = B\omega d. \quad (3)$$

Нерівномірність обміну між окремими частинами зони циркуляції і зоною мішалки передається розділенням потоку в комірках сепарації на радіальні  $q_i^r$  та осьові  $q_i^z$  складові, співвідношення між якими має вигляд

$$q_i^z = q - \sum_1^i q_i^r, \quad \sum_{i=1}^k q_i^r = q, \quad i=1,2,\dots,k-1. \quad (4)$$

Характер змінювання радіальних потоків визначається на основі функцій розподілу часу перебування з використанням лінійної апроксимації; при цьому вигляд залежності  $q_i^r = f(r)$  визначається як рівняння прямої, що проходить крізь точку з координатами  $(k+1)/2$ ;  $q/k$ :

$$q_i^r = q(1/k + \alpha(i - (k+1)/2)), \quad (5)$$

Оскільки  $i$  змінюється в межах від 1 до  $k$ , то на величину  $\alpha$  накладається обмеження:

$$|\alpha| \leq 2/(k(k-1)). \quad (6)$$

Математична модель гідродинаміки рідкої фази становить систему  $N+1$  диференціальних рівнянь, які мають різний вигляд для окремих частин структурної схеми:

- область висхідного потоку

$$V_i \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = (q_i^r + q_i^z)(C_{i-1} - C_i); \quad i=1,2,\dots,k \quad (7)$$

при  $i=1$   $C_{i-1}=C_{N+1}$ ;

- комірka зовнішнього потоку

$$Vi \frac{\partial C_{k+1}}{\partial \tau} = Q(C_{\text{ex}} - C_{k+1}) + q_k (C_k - C_{k+1}); \quad (8)$$

- область низхідного потоку

$$Vi \frac{\partial C_{N+1-i}}{\partial \tau} = q_i^r (C_i - C_{N+1-i}) + (q_i^z + Q)(C_{N-i} - C_{N+1-i}), \quad (9)$$

$$i=1,2,\dots,(k-1);$$

- зона мішалки

$$V_M \frac{\partial C_{N+1}}{\partial \tau} = (q + Q)(C_N - C_{N+1}). \quad (10)$$

Розподіл твердої фази за радіальними і осьовими складовими потоків урахується за провадженням коефіцієнтів сепарації  $K_i^r$  і  $K_i^z$ , а концентрація твердої фази на осьовому і радіальному виходах  $i$ -ї комірки сепарації визначається відповідно як  $m_i K_i^z$  та  $m_i K_i^r$ .

Зв'язок між коефіцієнтами сепарації виводиться з матеріального балансу комірки сепарації :

$$K_i^r = (q_{i-1}^z - q_i^z K_i^z) / q_i^r. \quad (11)$$

Для осьового коефіцієнта сепарації правильно :

$$K_i^z = \begin{cases} (\omega_i^z - \omega_{m.\phi.}) / (\omega_o^z - \omega_{m.\phi.}) & \text{при } \omega_i^z \geq \omega_{m.\phi.} \\ 0 & \text{при } \omega_i^z < \omega_{m.\phi.} \end{cases}. \quad (12)$$

При обчислюванні  $\omega_o^z$  та  $\omega_i^z$  в (12) приймається, що площа поперечного перетину висхідного потоку не змінюється по висоті апарата і дорівнює

$$\omega_o^z = q/F; \quad \omega_i^z = q_i^z/F. \quad (13)$$

Тоді система рівнянь (7)–(10) для монодисперсних суспензій перетворюється до вигляду

$$Vi \frac{\partial m_i}{\partial \tau} = (q_i^r + q_i^z)(m_{i-1} K_{i-1}^z - m_i); \quad i=1,2,\dots,k \text{ при } i=1, m_{i-1}=m_{N+1}, K_{i-1}^z=1; \quad (14)$$

$$Vi \frac{\partial m_{k+1}}{\partial \tau} = Q(m_{\text{ex}} - m_{k+1}) + q_k (m_k - m_{k+1}); \quad (15)$$

$$Vi \frac{\partial m_{N+1-i}}{\partial \tau} = q_i^r (m_i K_i^r - m_{N+1-i}) + (q_i^z + Q)(m_{N-i} - m_{N+1-i}), \quad i=1,2,\dots,(k-1); \quad (16)$$

$$V_M \frac{\partial m_{N+1}}{\partial \tau} = (q + Q)(m_N - m_{N+1}). \quad (17)$$

Опис гідродинаміки полідисперсних суспензій може бути поданий як сума фракцій, для кожної з яких виконуються розрахунки відповідно до рівнянь (14) – (17). Так, якщо є  $n$  фракцій, тоді

$$m = \sum_{j=1}^n m_{.xj} . \quad (18)$$

Розв'язання моделі, складеної для полідисперсних сумішей дозволяє визначити затримувальну здатність різних зон екстрактора за всіма фракціями твердої фази, що поряд із знанням кінетики перекристалізації напівгідрату в дигідрат дає можливість передбачити хід процесу та його результат.

Для кількісної характеристики кінетики гідратації напівгідрату знайдено аналітичну залежність

$$\eta = \frac{C_{H_2O} - 6.207}{0.1862(100 - C_{H_2O})} . \quad (19)$$

Встановлено, що ступінь перетворення  $\eta$  пов'язаний з бігучим моментом часу  $\tau$  рівнянням

$$\ln \ln \frac{1}{1-\eta} = \ln P + r \ln \tau . \quad (20)$$

За допомогою (19) і (20) легко перейти від традиційних кінетичних кривих (рис. 7) до лінійної залежності (рис. 8), що дозволяє визначити константи  $P$  і  $r$ , які використовуються із застосуванням гамма-функції для обчислення індукційного періоду  $\tau$  та коефіцієнта варіації :

$$\bar{\tau} = P^{-\frac{1}{r}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{r}\right) , \quad (21)$$

$$X = \frac{\sqrt{\Gamma(1 + 2/r) - [\Gamma(1 + 1/r)]^2}}{\Gamma(1 + 1/r)} . \quad (22)$$

Збіг обчислених і експериментальних даних досить високий, що дозволяє застосувати знайдену методику для розрахунків більш складних ситуацій, коли в системі одночасно присутні декілька різних домішок у довільних співвідношеннях. Для грубої оцінки їх впливу на тривалість індукційного періоду припустимо використовувати лінійну інтерполяцію типу

$$\bar{\tau}_{\text{общ}} = \bar{\tau}_0 + \sum k_i C_i . \quad (23)$$

Для точніших розрахунків, що враховують нелінійний характер впливу концентрації окремого компонента та неадитивну дію ряду домішок при їх сумісній присутності, залежність (23) перетворюється до вигляду

$$\bar{\tau}_{\text{общ}} = \bar{\tau}_0 + \sum k_i C_i + \sum k_i C_i^2 + \sum k_{ij} C_i C_j . \quad (24)$$

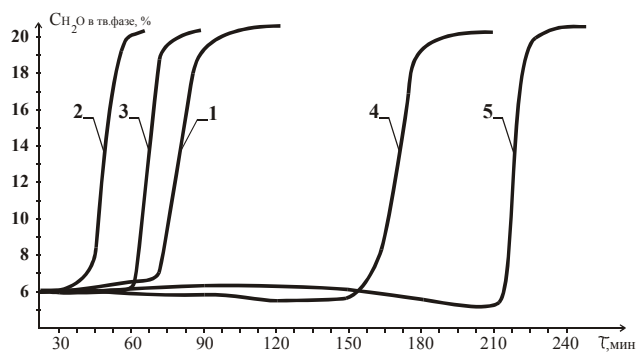


Рис. 7 – Залежність вмісту  $H_2O_{\text{крисст}}$  в твердій фазі при гідратації напівгідрату у фосфорній кислоті. Концентрація домішок, %: 1–0; 2–2  $H_2SO_4$ ; 3–2  $Al_2O_3$ ; 4–2,8  $MgO$ ; 5–2  $CaO$

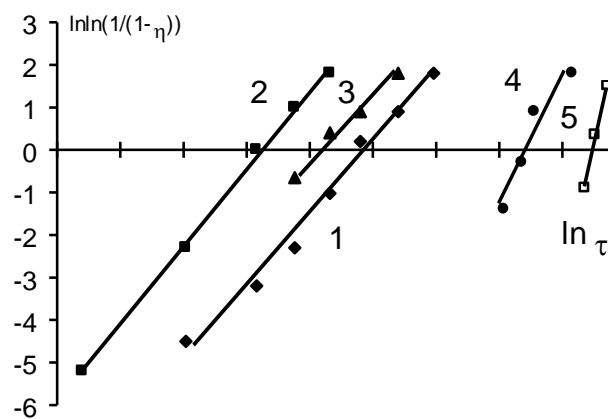


Рис. 8 - Графік для визначення констант  $P$  та  $r$  при кількісному опису гідратації напівгідрату. Концентрація домішок, %: 1–0; 2–2  $H_2SO_4$ ; 3–2  $Al_2O_3$ ; 4–2,8  $MgO$ ; 5–2  $CaO$

З метою перевірки адекватності запропонованої методики для кількісного опису кінетики гідратації напівгідрату на основі рівняння (23) були розраховані коефіцієнти  $k_i$ :  $\bar{\tau}_{c,i} = \bar{\tau}_o + c_i k_i$ ,  $k$

Логіка моделі потребує визначення коефіцієнта варіації  $X$  як функції від концентрації домішок:

$$X_{ci} = X_o + \alpha_i c_i, \quad \alpha_i = (X_{ci} - X_o) / c_i. \quad (26)$$

Методика дозволяє передбачити хід перекристалізації  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в багатокомпонентній реакційній системі. Порівняння експериментальних і розрахункових результатів підтверджує правильність знайденої методики (рис. 9).

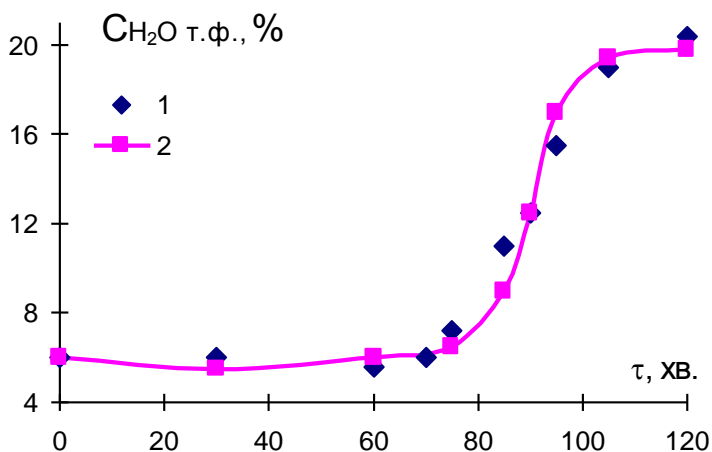


Рис. 9 - Порівняння розрахункових даних (1) з експериментальною (2) кінетичною кривою при перекристалізації НПГ  $\rightarrow$  Г у фосфорній кислоті, що містить домішки: 0.05%  $H_2SO_4$ , 1.3%  $Al_2O_3$ , 0.4%  $MgO$

**У п'ятому розділі** наведені результати вивчення засобів оптимізації напівгідратно – дигідратного виробництва ЕФК, суть якого складається з двох основних операцій. На першій стадії проводиться екстракція  $P_2O_5$  з апатиту з утворенням продукційної фосфорної кислоти і напівгідрату сульфату кальцію, який потім на другій стадії перекристалізується в дигідрат. У процесі перекристалізації проходить додаткове видобування  $P_2O_5$  з твердої фази та осаджується фосфогіпс, практично вільний від фосфору.

Метод відпрацьовувався на установці, схема якої зображена на рис.10. На основі проведених досліджень і отриманих спостережень запропоновані наступні рекомендації. Оса-

дження  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ведеться при сірчано-кислотному розкладі апатиту. Для цього в термостатований екстрактор спочатку вводиться розчин розведення – фосфорна кислота концентрації 32–35%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а потім - апатит у кількості 17–21% від загальної маси. Температурний режим переважно підтримувати  $80^\circ\text{C}$ , оскільки ця температура сприяє одержуванню достатньо висококонцентрованої продукційної кислоти і приводить до утворення нестабільного напівгідрату.

Після півгодинної витримки до системи через дозатор сипких реагентів поступово протягом 0,5-1 год. подається залишок апатиту, а крізь мірну ємність – сірчана кислота. Подання реагентів потрібно організувати таким чином, щоб у рідкій фазі постійно мав місце невеликий надлишок  $\text{CaO}$ , який досягається при деякому випередженні подачі в реакційну суміш апатиту порівняно з сірчаною кислотою. Дозування реагентів забезпечує відповідне співвідношення рідкої Р:Т = 3:1, а фіксована швидкість перемішування 250–300 об/хв. – одержування певної гідродинамічної обстановки в екстракторі. По закінченні подачі реагентів пульпа додатково перемішується 1,5–2 год. для досягнення максимального видобування  $\text{P}_2\text{O}_5$  з апатиту, тому внаслідок процесу екстракції, який в загальному продовжується не більше 3 год., концентрація  $\text{P}_2\text{O}_5$  у рідкій фазі зростає на 4 – 8%.

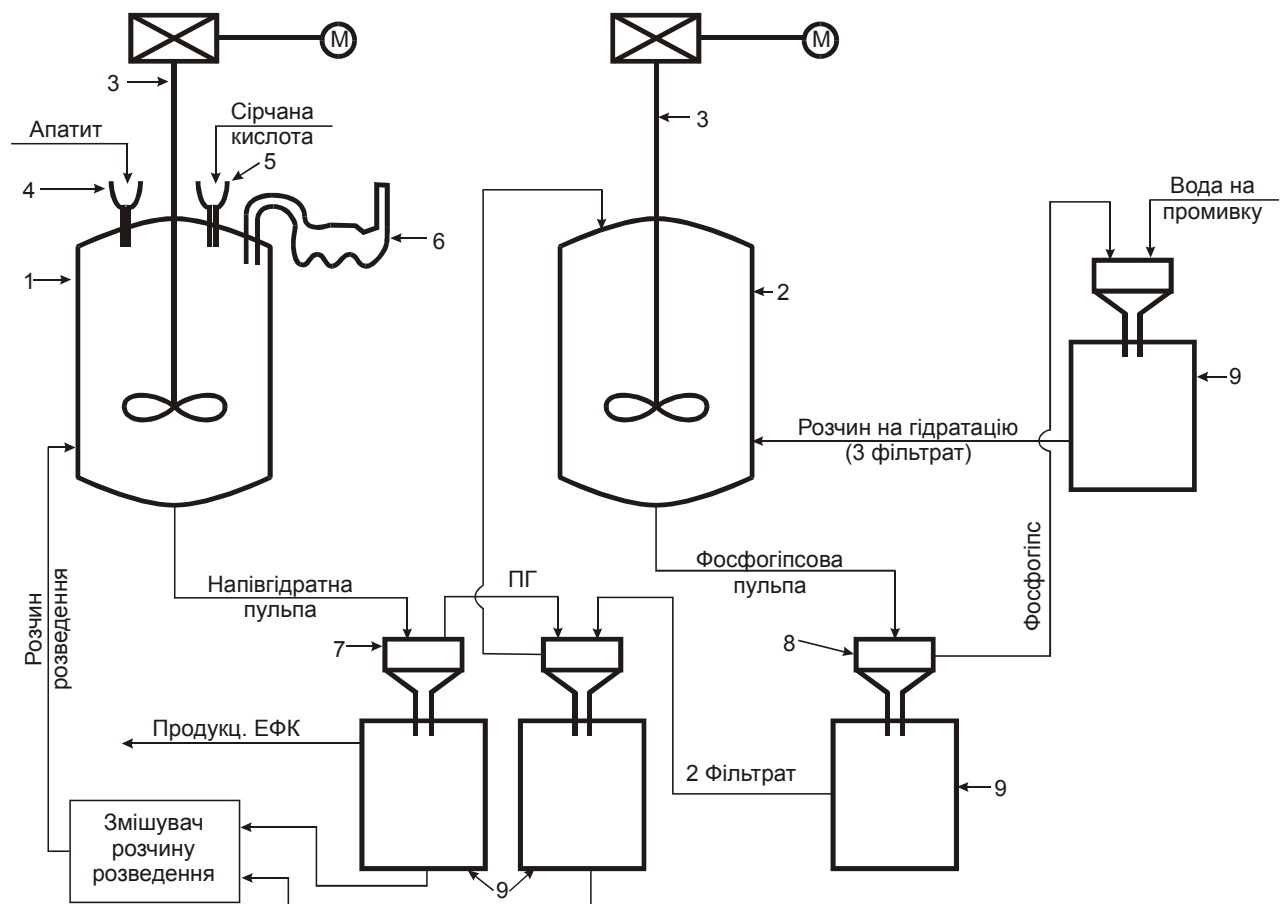


Рис. 10 - Схема пілотної установки для одержання ЕФК напівгідратно-дигідратним способом. 1 – екстрактор; 2 – реактор-гідратор; 3 – мішалка з електродвигуном; 4 – дозатор апатиту; 5 – мірна ємність для подачі сірчаної кислоти; 6 – абсорбер відхідних газів; 7, 8 – фільтри; 9 – ємності для збору фільтратів

Одержаний таким чином осад напівгідрату відділяється від рідкої фази фільтрацією без проведення промивки і піддається оводненню в кристалізаторі – гідраторі.

Оптимальними умовами для перекристалізації напівгідрату є : температура 50°C, P:T = 2:1, швидкість обертання мішалки 300 об/хв., концентрація гідратуючих розчинів 10–14%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і 1–2% вільної сірчаної кислоти у перерахунку на SO<sub>3</sub>, тривалість процесу – не більше 3-х годин. По завершенні процесу переходу CaSO<sub>4</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O → CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O фосфогіпсова пульпа подається на фільтрацію та двократну промивку.

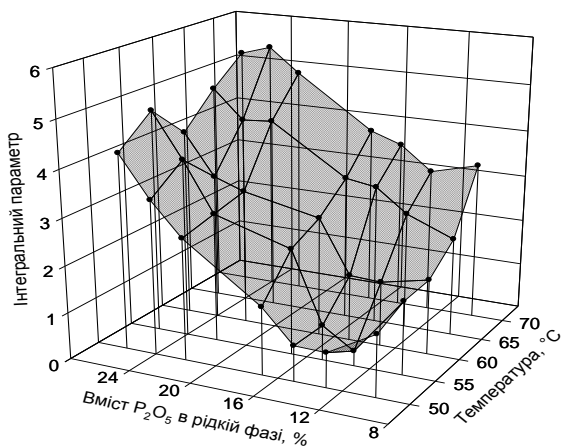
Для знаходження оптимального режиму процесу перекристалізації НПГ → ДГ була встановлена залежність, що містить як незалежні параметри температуру та концентрацію середовища, а для розрахунку інтегрального критерію оптимізації використовувались нормалізовані значення параметрів, що контролюються в кожному досліді: ступінь перетворення, час фазового переходу, продуктивність фільтрації, кількість Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і F у рідкій фазі, швидкість перемішування та вміст P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і H<sub>2</sub>O<sub>крис</sub>т у фосфогіпсовому осаді:

$$I_{\Sigma}(t, C_{P_2O_5}) = \sum_{i=1}^7 \left| \frac{P_i(t, C_{P_2O_5}) - P_i^{opt}}{P_i^{max} - P_i^{min}} \right| \cdot W_i. \quad (26)$$

Вигляд залежності інтегрального критерію (рис. 11) підтверджує, що його мінімальне значення відповідає оптимальним умовам ведення процесу.

До позитивних якостей запропонованого способу відноситься можливість більш повного видобування P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з апатиту і одержання концентрованої фосфорної кислоти при мінімальних конструктивних та технологічних змінах діючої схеми виробництва ЕФК, а також кристалізація фосфогіпсу як основного твердого відходу, який містить дуже незначну кількість фосфатів кальцію – не вище 0,09-0,30% у перерахунку на фосфор.

Рис. 11 – Залежність інтегрального критерію від температури і концентрації гідратуючих розчинів при оцінці оптимальних умов перекристалізації напівгідрату в дигідрат



## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що кінетика перекристалізації напівгідрату та якість одержаних кристалів фосфогіпсу залежить від способу осадження напівгідрату, а також від технологічних і гідродинамічних умов при проведенні процесів.
2. Показано, що на швидкість гідратації напівгідрату і гранулометричні показники кристалів впливають не лише температурний та концентраційний діапазони, а й масове

- співвідношення рідкої та твердої фаз, надлишок CaO або вільної H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а також наявність в суспензії домішок магнію і алюмінію.
3. Запропонована математична модель циркуляційних потоків рідкої фази та гідродинаміки моно- і полідисперсної твердої фази в екстракторі.
  4. Одержані аналітичні залежності (19) і (20), які дають можливість обчислити вміст кристалізаційної води в твердій фазі протягом процесу гідратації напівгідрату та ступінь перетворення в бігучий момент часу.
  5. Розроблено методика розрахунків для якісної та кількісної оцінок перекристалізації напівгідрату в дигідрат з урахуванням неадитивної дії окремих домішок за їх сумісної присутності та нелінійного характеру залежності, що показує вплив вмісту кожної домішки на кінетику процесу. Виконано перевірку моделі на адекватність, яка показала задовільний збіг обчислених і експериментальних даних.
  6. Проведені досліді і виконані розрахунки з оптимізації напівгідратно-дигідратного способу виробництва ЕФК, розроблена і апробована принципова схема процесу, що дозволяє одержувати висококонцентровану кислоту та фосфогіпс з мінімальним вмістом домішок.
  7. Результати досліджень і рекомендації передані у ВАТ “ГІРХІМПРОМ” (м. Львів) і впроваджені на дослідному заводі (м.Новий Роздол).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ВИКЛАДЕНИЙ У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Хамский Е.В., Марченко Л.И. Влияние примесей на превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат // Украинский химический журнал. -К., 1983.-Том 43, №3.- С.236-239.
2. Хамский Е.В., Богатыренко А.С., Лебедев С.Ю., Марченко Л.И.. Влияние различных факторов на превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат в фосфорнокислых растворах // Журнал прикладной химии.- М., 1983.- Том LVI, №12. – С.2649-2653.
3. Марченко Л.И., Хамский Е.В. О влиянии магния на превращение полугидрата сульфата кальция в дигидрат в фосфорнокислых растворах // Журнал прикладной химии.- М., 1988.- №3. – С.613-615.
4. Марченко Л.И., Хамский Е.В. Превращения полугидрата сульфата кальция в дигидрат. // Украинский химический журнал. – К., 1988.- Том 52, 11.- С.1131-1133.
5. Марченко Л.И. Кристалізація в процесі фазових перетворень напівгідрату сульфата кальцію в дигідрат у фосфорнокислих розчинах. // Хімічна промисловість України.- К., 1997.- №4.- С.21-25.
6. Марченко Л.І., Пляцук Л.Д., Мальований М.С. Вплив гідродинамічної обстановки на гранулометричні характеристики фосфогіпсу в процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти півгідратно-дигідратним методом. // Хімічна промисловість України.- К., 1998.- №1.- С.65-67.
7. Пляцук Л.Д., Марченко Л.І. Одержання і використання екологічно чистого фосфогіпса // Хімічна промисловість України. – К., 1998.- №1. – С.17-18.
8. Пляцук Л.Д., Марченко Л.І., Мальований М.С. Забезпечення екологічної чистоти фосфогіпсу в процесі виробництва фосфорної кислоти // Вісник Державного університету “Львівська політехніка”. Спец. випуск.- 1998.- С.229-232.
9. Пляцук Л.Д., Марченко Л.И. Экологически чистый фосфогипс // Тезисы докладов XXXVI Международного семинара по проблемам моделирования и оптимизации ком-

позитов «Компьютерное материаловедение и обеспечение качества». - Одесса.- 1997.- С.128.

10. Пляцук Л.Д., Мальований М.С., Марченко Л.І. // Перспективні методи утилізації фосфогіпсу – багатотоннажного відходу виробництва фосфорної кислоти // Тезиси докладов научно – технічної конференції «Екологія и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов». – Запорожская обл., п.Кирилловка. – 1998.- С.127.
11. А.С. № 799282. Е.В.Хамский, Л.И.Марченко, Л.М.Лямова, В.М.Борисов. Способ получения фосфорной кислоты// Заявлено 22.09.80

#### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$\mathbf{r}_{кр}$ ,  $\mathbf{r}_0$  - густина кристалічної речовини і середовища відповідно;  $\mathbf{r}_{cp}$  - середня густина суспензії;  $\mathbf{n}$  - коефіцієнт кінематичної в'язкості;  $dw/dt$  - швидкість осідання частинок;  $\mathbf{e}_0$  - середня дисипація енергії в одиниці маси середовища, що перемішується;  $\mathbf{N}$  - потужність, що витрачається на перемішування;  $\mathbf{Sc}$  - критерій Шмідта;  $\mathbf{Re}$  – критерій Рейнольдса;  $\mathbf{V}$  - об'єм;  $\mathbf{b}$  - коефіцієнт для врахування фізичних показників суспензії, що перемішується;  $\mathbf{a}$  - експериментальний параметр для характеристики розподілу радіальної та осьової складових потоків по висоті апарата;  $\mathbf{m}$  - масова частка твердої фази в і-тій комірці ідеального перемішування;  $w_i^z$  - осьова складова лінійної швидкості рідкої фази на осьовому виході і-ї комірки сепарації;  $w_{m.ф.}$  - швидкість осадження твердої фази;  $w_0^z$  - осьова складова лінійної швидкості рідкої фази у вихідному потоці зони мішалки;  $\bar{\tau}_0, \bar{\tau}_{обц}$  - тривалість індукційного періоду при гідратації напівгідрату в фосфорній кислоті та за наявності домішок відповідно;  $\mathbf{C}_i, \mathbf{C}_j$  - концентрації домішок;  $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j$  – коефіцієнти, що враховують дію домішок;  $\mathbf{I}_s$  – інтегральний критерій;  $P_i^{onm}, P_i^{max}, P_i^{min}$  - параметри, що контролюються за допомогою хімічних аналізів у процесі перекристалізації НПП → ДГ.



Марченко Л.І. Кристалізація в екстракторі при фазовому переході напівгідрату сульфату кальцію в дигідрат у багатокомпонентних системах.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.05.13 – машини та апарати хімічних виробництв.- Сумський державний університет, Суми, 1999.

Дисертацію присвячено вивченню кінетики перекристалізації напівгідрату сульфату кальцію в дигідрат в фосфорнокислотних розчинах. Встановлено, що швидкість гідратації напівгідрату та гранулометричний склад кристалів, що утворюються, залежать від способу осадження напівгідрату, а також від технологічних і гідродинамічних умов проведення процесу. Запропоновано математичну модель циркуляційних потоків рідкої фази та гідродинаміки моно- і полідисперсної твердої фази в кристалізаторі. Одержано аналітичні залежності та розроблено методіку розрахунків для кінетичної оцінки процесу перекристалізації напівгідрату в фосфогіпс, яка дозволяє прогнозувати дію домішок. Розроблена принципова схема напівгідратно- дигідратного способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

Ключові слова: екстракційна фосфорна кислота, напівгідрат, фосфогіпс, кристалізація, гідродинамічна обстановка, кінетика гідратації, вплив домішок.

Marchenko L.I. The crystallization during phase transform hemihydrate calcium sulphate into dehydrate in multicomponent system.

The Thesis for Cand. Tech. Sci. Degree by specialisation 05.05.13 – Machines and apparatus of chemical productions.-Sumy State University, Sumy,1999.

This dissertation is devoted to design kinetic of recrystallization hemihydrate calcium sulphate to dehydrate in phosphoric acid solutions. It is determined, the velocity of the hydration process and granulometry crystal composition depends on produce method, technologic and hydrodynamic conditions. There is the mathematical model for circulate steams of liquid phase and hydrodynamic mono- and polydisperse solid phase in the crystallizator. The analytic dependensy and methodic of calculation for kinetic marks are determined.

The principal scheme of hemihydrate-dehydrate process of extractional phosphoric acid is worked out.

Key words: extractional phosphoric acid, hemihydrate, phosphogypsum, crystallization, hydrodynamic situation, kinetic of hydration, influence of admixtures.

Марченко Л.И. Кристаллизация в экстракторе при фазовом переходе полугидрата сульфата кальция в дигидрат в многокомпонентных системах.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.05.13 – машины и аппараты химических производств.- Сумский государственный университет, Сумы, 1999.

В диссертации на основании анализа литературных сведений о исследовании процессов кристаллизации сделано заключение, что в последнее время значительное внимание уделяется вычислительному эксперименту, ценность которого не вызывает сомнений, если он ведется на базе математических моделей, опирающихся на физические и физико-химические закономерности. Однако опубликованные работы не создают достоверной целостной картины о кинетике и механизме фазового перехода полугидрата сульфата кальция (ПГ) в дигидрат (ДГ) в условиях, моделирующих стадию гидратации ПГ при производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Имеющиеся данные отличаются противоречивыми, а порой и взаимоисключающими утверждениями, поэтому нуждаются в уточнении и проверке.

С этой целью были проведены исследования физико-химических основ процесса и изучалось влияние на кинетику перекристаллизации ПГ → ДГ режимных параметров, в том числе гидродинамической обстановки в экстракторе, и действие примесей. Обобщение полученного экспериментального материала использовалось для информационного обеспечения оптимизационных расчетов и разработки полугидратно-дигидратного способа производства ЭФК.

Установлено, что характер перекристаллизации ПГ → ДГ определяется температурно-концентрационным диапазоном, соотношением Ж:Т и CaO/SO<sub>3</sub> как в процессе осаждения ПГ при экстракции P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из апатита, так и в процессе его гидратации. Введение свободной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> резко сокращает продолжительность полного фазового перехода за счет изменения относительных пересыщений по ПГ и ДГ. Избыток CaO, напротив, тормозит фазовое превращение, поскольку замедляет растворение ПГ в связи с уменьшением его растворимости и образованием экранирующих фосфатных пленок на поверхности кристаллов.

Примеси в суспензии тоже изменяют скорость перекристаллизации ПГ → ДГ. Так, наличие соединений магния, увеличивая вязкость жидкой фазы и затрудняя диффузию растворенных веществ, замедляет гидратацию ПГ и приводит к образованию мелкодисперсного осадка. А соединения алюминия ускоряют процесс перекристаллизации, способствуя сокристаллизации наряду с CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O изоморфных ему кристаллов CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, которые выполняют роль затравки и служат центрами кристаллизации для гипса.

При изучении гидродинамической обстановки в экстракторе рассматривалась область, отвечающая значениям критерия Пекле  $Pe > 0,6$ , при котором обеспечивается режим полного зависания всех частиц в аппарате, что создает идентичные условия для всего процесса в целом. Описание зависимости массопереноса от интенсивности перемешивания производилось с учетом влияния маломасштабной турбуленции на структуру пограничного слоя вблизи поверхности частицы. При этом рассчитывался коэффициент массопередачи и анализировалось изменение его значений в зависимости от скорости вращения мешалки.

Для статистической оценки качества кристаллов выполнялся микрогранулометрический контроль, снимались гистограммы при фиксированных гидродинамических режимах и проверялась нормальность распределений по квадрату коэффициента корреляции Пирсона, величина которого монотонно убывает с увеличением критерия Рейнольдса, что свидетельствует о повышении нормальности распределений. Линейная зависимость рассчитанных с

помощью "Excel 5.0" значений дисперсии распределений от Re подтвердила гипотезу о возрастании турбулентных пульсаций на размеры образующихся кристаллов.

На основании физической модели, включающей совокупность сложных физико-химических свойств системы, предложена математическая модель циркуляционных потоков в экстракторе, которая состоит из  $N+1$  дифференциальных уравнений, описывающих структурную схему потоков и учитывающих неравномерность обмена между зоной циркуляции и зоной мешалки, а также распределение твердой фазы по радиальным и осевым составляющим. Решение модели, составленной для полидисперсной смеси, позволяет определить удерживающую способность емкостного экстрактора по всем фракциям твердой фазы. Для количественной характеристики кинетики ПГ→ДГ была найдена аналитическая зависимость, определяющая степень превращения и содержание кристаллизационной воды в твердой фазе в текущий момент времени, а также разработана методика для расчетов оценки процесса с учетом неаддитивного действия отдельных примесей при их совместном присутствии и нелинейного характера зависимости, отражающей влияние изменения концентрации конкретной примеси. Проверка методики на адекватность показала удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных данных.

Обобщение исследований по совместному действию различных факторов на кинетику процесса дало возможность разработать принципиальную схему полугидратно-дигидратного метода производства ЭФК и получить наиболее полное аналитическое выражение, позволяющее оптимизировать режим перекристаллизации. В качестве регулируемых параметров были выбраны температура и концентрация растворов, а нормализованные контролируемые параметры использовались для расчета интегрального критерия оптимизации, минимальные значения которого отвечают оптимальным условиям. Апробация разработанного способа показала, что с его помощью можно получать высококонцентрированную фосфорную кислоту и фосфогипс с незначительным содержанием примесей.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, полугидрат, фосфогипс, кристаллизация, гидродинамическая обстановка, кинетика гидратации, влияние примесей.

Підп. до друку 7.12.98  
Умов. друк. арк. 1,16  
Тираж 100 прим.

Формат 60x90/16  
Облік вид. арк. 1,1  
Замовлення № \_\_\_\_\_

Папір друк.

---

“Різоцентр” СумДУ, 244007, м.Суми, вул. Римського-Корсакова, 2