

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ
КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ГІДРАТАЦІЇ ПРОМИСЛОВИХ ЗРАЗКІВ
НАПІВГІДРАТУ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ**

Л.І. Марченко, доцент;

О.П. Манжос, доцент;

О.Г. Аблєєв, студент

Сумський державний університет, м. Суми

Кінетика оводнення промислових зразків напівгідрату сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, що кристалізується у твердій фазі при розкладанні апатиту, на відміну від хімічно чистих зразків має свої специфічні особливості, пов'язані з великою кількістю факторів, які не завжди вдається врахувати і які можуть завдавати як погодженого, так і компенсуючого впливу на швидкість процесу. З цієї причини початковою задачею було з'ясування впливу основних технологічних параметрів, а також встановлення таких умов кристалізації $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при розкладанні апатитового концентрату, які сприяють утворенню нестабільного напівгідрату з підвищеною здатністю до фазових переходів. На це й була орієнтована розроблена методика, що дозволяє одержувати кристали напівгідрату із заданими властивостями.

Для визначення оптимальних умов на стадії екстракції розкладання апатиту проводилося при дотриманні визначеного технологічного режиму і гідродинамічної обстановки, як описано раніше [1], при температурах 70, 80, і 90°C.

Гранулометричний контроль показав, що при 90°C основна маса кристалів формується у вигляді тонких голок (рис. 1а). У пульпі утворюється безліч дрібних кристалів, що, судячи із вмісту кристалізаційної води, належать до ангідритної модифікації сульфату кальцію. При цьому рідка фаза характеризується поганими фільтруючими якостями, як впливає з даних табл.1, де наводяться дані щодо продуктивності фільтрації, обчислені в перерахуванні на сухий безводний CaSO_4 .

Зміна температури на стадії екстракції в діапазоні 70-80°C не виявила значних відмінностей у характеристиці основної маси кристалів (рис. 1а, б), за винятком одиничних кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 70°C, що добре помітно у полі окуляра (рис. 1а). Саме осадженням цих кристалів, які відіграють роль зародків, і пояснюється підвищена швидкість перекристалізації напівгідрату. Однак зниження температури до 70°C і нижче збільшує в'язкість пульпи, а це призводить до уповільнення дифузійних процесів, зменшення розкладання апатиту і погіршення фільтрації. Одночасно знижується виділення фтористих сполук у газову фазу і випаровування води, про що свідчить аналіз вмісту абсорбера. Все це позначається на концентрації продукційної кислоти, яка у цьому випадку не перевищує 42% P_2O_5 . Підсумовуючи спостереження і результати (табл. 1), можна стверджувати, що оптимальним температурним режимом є температура в екстракторі 78-80°C.

Одночасно зі з'ясуванням температурної залежності оцінювався вплив вільної H_2SO_4 на процес екстракції, оскільки відомо, що його швидкість не в останню чергу зумовлюється оптимальною концентрацією сірчаної кислоти у суміші з фосфорної. Вільна H_2SO_4 визначає активність йонів Гідрогену і ступінь пересичення розчину сульфатом кальцію, із збільшенням вмісту якого в рідкій фазі зменшується реакційний об'єм, знижується рухливість пульпи і виникають зони локального пересичення сульфат-йонами, внаслідок чого змінюються ступінь і швидкість

добування P_2O_5 з апатиту [2,3]. Однак наші дослідження не виявили надійної залежності технологічних параметрів процесу від кількості вільної H_2SO_4 у рідкій фазі на стадії екстракції, як виявляється з даних табл. 1.

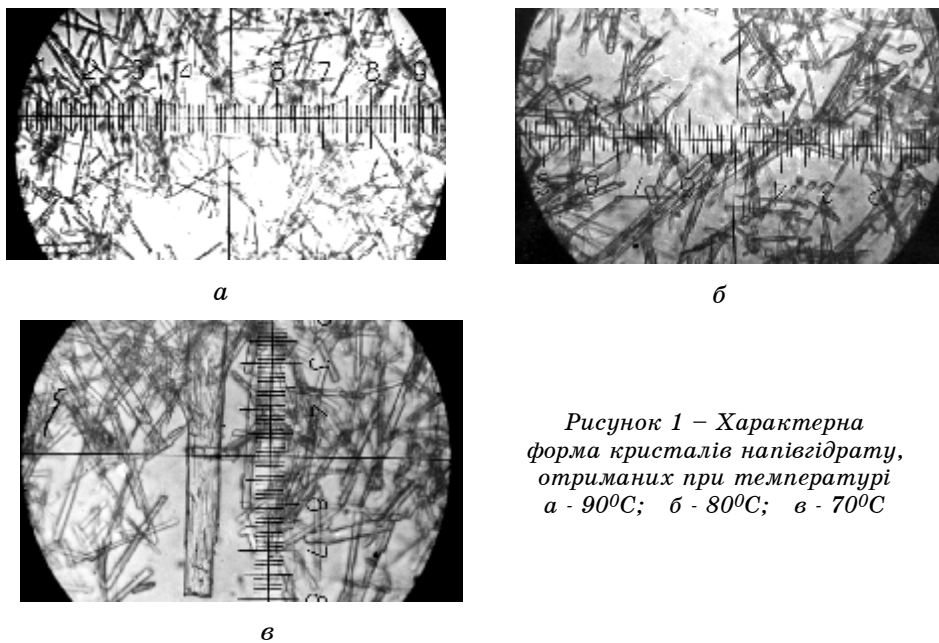


Рисунок 1 – Характерна форма кристалів напівгідрату, отриманих при температурі а - 90⁰С; б - 80⁰С; в - 70⁰С

Таблиця 1 – Залежність продуктивності фільтрації напівгідратної пульпи і концентрації продукційної кислоти H_3PO_4 від вмісту вільної H_2SO_4 у рідкій фазі

t ⁰ С	Концентрація розчину розведення, %		Вміст H ₂ O у напівгідраті, %		Концентрація продукційної кислоти, %		K _ф	Продуктивність фільтрації, кг/м ² час
	P ₂ O ₅	SO ₃	Крист.	Загальна	P ₂ O ₅	SO ₃		
70	33,4	1,27	6,6	20,3	41,4	4,40	0,46	1090
	33,9	2,19	6,6	21,8	42,1	3,81	0,43	1030
	33,2	3,09	6,4	24,2	42,3	3,93	0,46	1100
	32,3	4,49	6,5	20,3	41,7	5,83	0,47	1010
80	33,4	1,27	6,3	18,9	42,5	3,60	0,40	1680
	33,9	2,19	6,1	19,7	47,9	2,67	0,42	1490
	33,2	3,09	6,4	19,8	45,5	4,23	0,38	1570
	32,3	4,49	6,1	16,7	48,2	4,17	0,39	1320
90	33,4	1,27	6,0	13,4	45,6	4,96	0,43	1180
	33,9	2,19	5,8	17,0	49,4	4,81	0,40	1070
	33,2	3,09	5,8	19,3	48,1	3,08	0,37	1220
	32,3	4,49	5,9	19,6	46,0	3,96	0,41	1300

Навпаки, вивчення кристалів під мікроскопом доводить, що осадження $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ на фоні надлишку йонів Ca^{2+} сприяє утворенню кристалів витягнутої пластинчастої форми з високими значеннями питомої поверхневої енергії, завдяки чому такий напівгідрат здатний до швидких фазових перетворень.

Слід, однак, відзначити, що в промислових умовах утворення напівгідрату при сірчано-кислотному розкладанні апатиту проходить, як правило, при невеликому надлишку йонів SO_4^{2-} . Це сприяє осадженню напівгідрату у вигляді компактних друз, окремі кристали набувають ізометричної форми, що забезпечує високу стабільність промислового напівгідрату.

Скорочення часу стадії екстракції більш ніж у два рази проти виробничих умов відбивається на величині коефіцієнта розкладання, який коливається у межах 84-89%. Як приклад, у табл. 1 наведені дані щодо динаміки змінювання коефіцієнта розкладання в процесі перекристалізації $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, осадженого при 80°C і $\text{P:T}=3:1$ у розведених розчинах (32-33% P_2O_5 і 1-3% SO_3). Тривалість процесу становила 3 години, тому $K_{\text{розкл.}}$, наведений як остаточний показник, декілька вищий того, що відповідав гідратації протягом 2,5 години.

Отже, для досягнення максимальної повноти добування P_2O_5 у нашому методі передбачене додаткове дорозкладання апатиту в ході наступної стадії – перетворення $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – оводнення напівгідрату сульфату кальцію. З цієї причини у гідратуючий розчин вводилася додаткова кількість H_2SO_4 .

Досліди з вивчення впливу температури на швидкість і ступінь фазового перетворення напівгідрату сульфату кальцію в гіпс проводилися в розчинах фосфорної кислоти 9,5 - 24,5 % P_2O_5 . Судячи з отриманих ізохрон (рис. 2) і даних про тривалість повного оводнення напівгідрату (рис.3), його перекристалізація в гіпс відбувалася так само, як і в хімічно чистій фосфорній кислоті, з огляду на те, що одержання $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ відбувалося в аналогічному гідродинамічному режимі при тих самих температурах і концентраціях фосфорної кислоти.

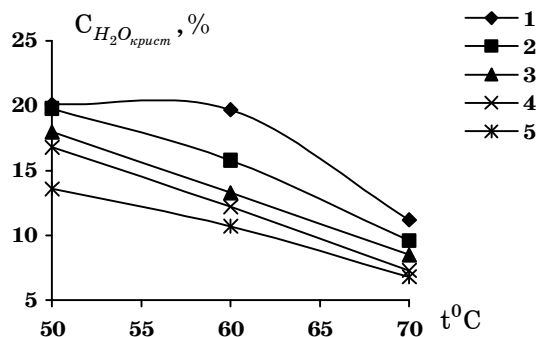


Рисунок 2 – Вплив температури на ступінь перетворення $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ через 3 год. після початку процесу в розчинах фосфорної кислоти, що містять 1,3-1,8% SO_3 . Концентрація P_2O_5 у рідкій фазі, %: 1-9,5; 2-16; 3-18; 4-21,5; 5-24,5

Характерно, що з підвищенням температури гідратації до 70°C через 3 год. після початку процесу стають меншими відмінності у величинах ступенів перетворення напівгідрату в розчинах фосфорної кислоти різної концентрації (9,5-24,5% P_2O_5), а вміст кристалізаційної води в твердій фазі коливається в межах 6,8-11,2%. Це пов'язано зі стабілізацією кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при наближенні до температурної границі області його існування. Ізохрони для тривалості оводнення 3 год. доводять, що існує лінійна залежність між ступенем перетворення напівгідрату і температурою процесу перекристалізації при концентрації фосфорної кислоти 18-24,5% P_2O_5 .

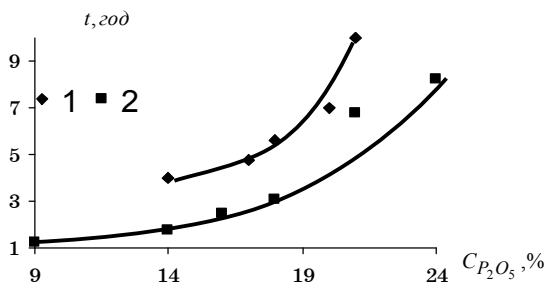


Рисунок 3 – Тривалість перекристалізації напівгідрату в гіпс у розчинах фосфорної кислоти, що містять 1,3-1,8% SO₃, при температурах: 1-60⁰C; 2-50⁰C

Тривалість повного перетворення напівгідрату в гіпс залежить рівною мірою як від температури, так і від концентрації розчинів (рис. 3), що з очевидністю впливає із порівняння ізотерм: при температурі 50⁰C у розчинах фосфорної кислоти, у яких концентрація P₂O₅ не перевищує 17-18%, перекристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ завершується за 3 год. Використання концентрованіших розчинів вимагає збільшення тривалості процесу, яка, наприклад, досягає 9-10 год. у 24,5 % за P₂O₅ кислотою.

Попередніми дослідженнями було з'ясовано, що зміна співвідношення рідкої і твердої фаз від 1:1 до 5:1 помітно не позначається на швидкості оводнення і гранулометричному складі кристалів фосфогіпсу (рис. 4).

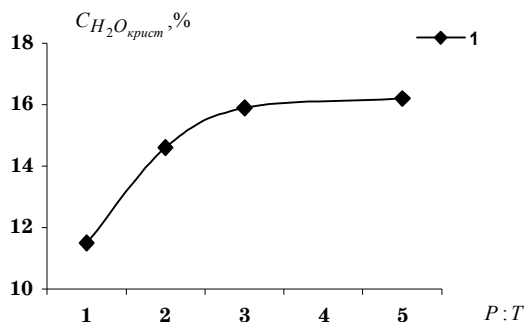


Рисунок 4 – Залежність ступеня гідратації ПГ кальцію через 3 год. від початку процесу в розчині, що містить 21,5% P₂O₅ при 25⁰C від співвідношення R:T

При малому співвідношенні R:T різко погіршується продуктивність фільтрації внаслідок сильного зростання в'язкості розчину (табл. 1). Навпаки, високе співвідношення R:T, поліпшуючи фільтрувальні властивості пульпи, створює проблему з матеріальним балансом в цілому і подальшим використанням надлишків рідкої фази, якої виявляється значно більше, ніж необхідно для приготування розчину розведення для стадії екстракції. Тому в даній серії дослідів підтримувалося співвідношення R:T = 2:1. Тривалість спостережень за швидкістю гідратації, за винятком декількох дослідів, обмежувалася, як правило, 3-6 год., оскільки проведення повного фазового переходу $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протягом довшого періоду не має практичної цінності.

Таким чином, встановлено, що при розкладанні апатитового концентрату в розчинах фосфорної кислоти осадження кристалів напівгідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, найбільш схильного до швидкої гідратації, слід проводити при температурі 78-80⁰C на фоні надлишку йонів Ca²⁺. А з метою забезпечення дорозкладання апатитового концентрату на другій стадії у процесі гідратації напівгідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необхідно додержуватися таких режимних параметрів: температура 50⁰C,

концентрація розчинів фосфорної кислоти P_2O_5 17-18%, співвідношення P:T=2-2,5:1.

SUMMARY

RESEARCH OF THE OPTIMAL CONDITIONS OF THE CRYSTALLIZATION AND HYDRATION OF THE INDUSTRIAL SPECIMEN, SEMI HYDRATE CALCIUM SULFATE

L.I. Marchenko, O.P. Manzhos, O.G. Ableyev
Sumy State University, Sumy

The article presents the results of the influence of some factors both on the stage of crystallization of the initial calcium sulfate semi hydrates, and also in process of its hydration. It's established that for the sedimentation of the semi hydrate crystals, which are more prone to fast hydration, the decomposition of the apatite concentrate in the phosphorous solution should be conducted between 78-80°C and with a surplus of ions Ca^{2+} . For providing supplementary decomposition of the apatite concentrate on the second stage of the hydration process $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$, the optimal conditions are these parameters: temperature 50°C, concentration of phosphoric acid /solutions P_2O_5 17-18%, correlation L:S=2-2,2:1.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Марченко Л.І. Оптимізація процесів перекристалізації та фазовий перехід $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$ у розчинах фосфорної кислоти / Л.І. Марченко, С.Б. Большанина, О.Г. Аблеев // Вісник СНАУ. – 2008. – Вип. 3 (19). – С.137-142.
2. Пляцук Л.Д. Одержання і використання екологічно чистого фосфогіпсу / Л.Д. Пляцук, Л.І. Марченко // Хімічна промисловість України. – 1998. – №1. – С. 17-21.
3. Пляцук Л.Д. Забезпечення екологічної чистоти фосфогіпсу в процесі виробництва фосфорної кислоти / Л.Д. Пляцук, Л.І. Марченко, М.С. Мальований // Вісник Державного університету "Львівська політехніка". Спеціальний випуск «Проблеми економії енергії». – 1998. – С. 229-232.

Надійшла до редакції 30 січня 2009 р.