

Jerzy KOWALCZYK

WPLYW TEMPERATURY NA HYDRATACJĘ FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Przedstawiono wpływ temperatury na proces kwaśnego lugowania fosfogipsu poapatytowego i jego hydratację oraz wylugowanie związków ziem rzadkich i fosforanów. Wydajność procesu zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 290 K do 360 K.

WSTĘP

Przedmiotem badań jest fosfogips poapatytowy - odpad z produkcji kwasu fosforowego w Z.Ch. "Wizów". Materiał ten, prócz podstawowego składnika, półwodnego siarczanu wapnia, zawiera znaczne ilości domieszek (fosforany, fluorki, sole ziem rzadkich) sprawiające, iż wykorzystanie go jako gipsu wiążącego jest niemożliwe.

Proces hydratacji półwodnego fosfogipsu poapatytowego jest uzależniony od wielu parametrów, a zwłaszcza takich jak stężenie i skład roztworu uwadniającego [Osiecka, 1980; Kowalczyk, 1991]. W większości procesów chemicznych wzrost temperatury powoduje przyspieszenie wymiany materiałowej. Dla czystego półwodnego siarczanu wapnia jego hydratacja przebiega najwydajniej w temperaturze 310 K; przy wyższych i niższych temperaturach szybkość tego procesu zmniejsza się (rysunek 1).

W trakcie uwadniania półwodnego fosfogipsu poapatytowego do roztworu uwadniającego przechodzą domieszki zawarte w surowym fosfogipsie. Surowy fosfogips poapatytowy zawiera, prócz siarczanu wapnia, około 25% wody (w tym około 8% wody hydratacyjnej), około 2% P_2O_5 i około 0,5% tlenków ziem rzadkich (Ln_2O_3). W trakcie procesu hydratacji półwodnego fosfogipsu (w roztworze kwasu siarkowego) zawartość wody hydratacyjnej w fosfogipsie wzrasta i zmniejszają się zawartości fosforanów oraz ziem rzadkich [Praca zbiorowa, 1988; Kowalczyk, 1991]. Sprawność procesu hydratacji fosfogipsu jest największa w 10% roztworze kwasu siarkowego [Praca zbiorowa, 1988].

Celem tej pracy było zbadanie wpływu temperatury na proces hydratacji półwodnego fosfogipsu poapatytowego w 10% kwasie siarkowym oraz wylugowania fosforanów i ziem rzadkich.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Pobraną z taśmociągu w Z.Ch. "Wizów" próbkę surowego fosfogipsu oczyszczono od wilgoci i wolnego kwasu fosforowego oraz siarkowego stosując dwukrotną ekstrakcję acetonem. Uzyskany w ten sposób oczyszczony fosfogips poapatytowy jest półwodnym siarczanem wapnia zawierającym 7,6% H_2O , 0,9% P_2O_5 i 0,6% Ln_2O_3 .

Próbki oczyszczonego fosfogipsu poapatytowego poddawano uwadnianiu w 10% kwasie siarkowym, zachowując niezmiennie wszystkie parametry procesu (np. stosunek: faza ciepla/faza stała = 4 do 1, szybkość mieszania), a zmieniając jedynie temperaturę poszczególnych procesów hydratacji. Temperaturę utrzymywano na stałym poziomie umieszczając naczynie reakcyjne w termostacie U15c.

W trakcie procesu hydratacji pobierano próbki pulpy i oznaczano w fazie stałej zawartość wody hydratacyjnej, fosforanów i ziem rzadkich według znanych metod [Praca zbiorowa, 1988; Charewicz, 1991].

WPLYW TEMPERATURY NA HYDRATACJĘ GIPSU POAPATYTOWEGO

Na rysunkach 2 - 4 przedstawiono przebiegi zależności:

- zawartości wody krystalizacyjnej w fosfogipsie (rysunek 2),
- stopnia wylugowania ziem rzadkich (rysunek 3),
- zawartości fosforanów w fosfogipsie (rysunek 4),

jako funkcji długotrwałości hydratacji fosfogipsu poapatytowego (w 10% kwasie siarkowym) w temperaturach 290 K, 320 K, 340 K, 360 K.

Uzyskane zależności mają podobny przebieg. Zawartość wody hydratacyjnej w fosfogipsie, podobnie jak stopień wylugowania ziem rzadkich, wzrasta wraz z długotrwałością lugowania dążąc asymptotycznie do określonej wartości dla danej temperatury. Natomiast zawartość fosforanów w wylugowanym fosfogipsie maleje. Szczególnie silnie wpływa wzrost temperatury procesu uwadniania na spadek maksymalnej wartości hydratacji fosfogipsu w roztworze 10% kwasu siarkowego.

PODSUMOWANIE I DISKUSJA WYNIKÓW

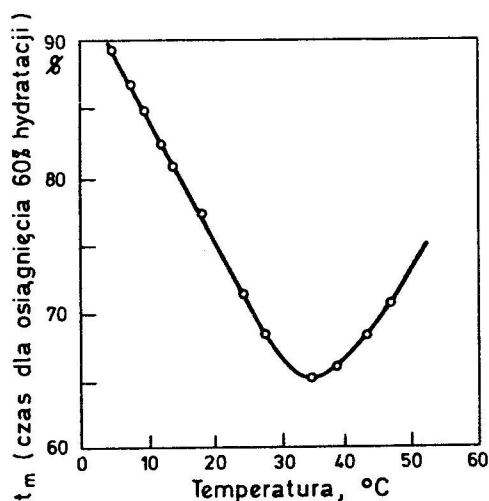
Proces hydratacji (w 10% roztworze kwasu siarkowego) półwodnego fosfogipsu poapatytowego można ilościowo opisać zależnością typu $y = ax^b$, gdzie: $y = \% H_2O$ w fosfogipsie, $x =$ czas hydratacji, a oraz $b =$ parametry. W tabeli 1 podano zestawienie wyliczonych wartości parametrów a oraz b dla procesów uwadniania fosfogipsu w 10% kwasie siarkowym w temperaturach od 290 K do 360 K.

Wielkość parametru a - to graniczna wartość hydratacji fosfogipsu dla etapu szybkiego (kinetycznego) uwadniania, parametr b - to współczynnik okraślający szybkość uwadniania w tym obszarze. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się wielkość uzyskiwanej hydratacji fosfogipsu i obniża szybkość tego procesu. Szybkość procesu zmniejsza się wyraźnie powyżej 340 K.

Tabela 1

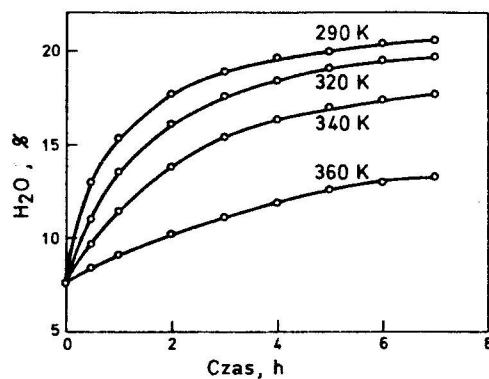
Wyznaczone doświadczalnie wartości parametrów zależności $y=ax^b$

Temperatura, K	a	b	Współczynnik korelacji
290	15,5	0,155	0,99
320	14,4	0,154	0,98
340	12,8	0,137	0,95
360	10,3	0,088	0,89



Rys.1. Wpływ temperatury na hydratację gipsu w wodzie [Von Ruffer et al., 1990]

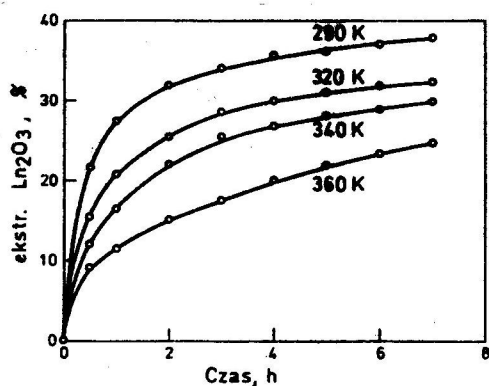
Fig.1. Effect of temperature on the gypsum hydration in water [Von Ruffer et al., 1990]



Rys.2. Hydratacja fosfogipsu poapatytowego w 10% roztworze kwasu siarkowego

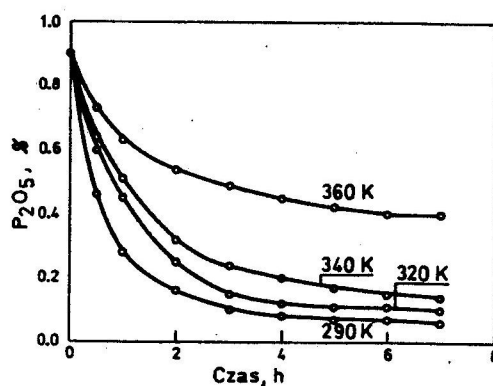
Fig2. Hydration of the apatite phosphogypsum in 10% solution of sulphuric acid

Podobnie do procesu uwadniania bieżącej procesy ługowania fosforanów i związków ziem rzadkich. Stopień oczyszczenia fosfogipsu od tych domieszek jest tym mniejszy im wyższa jest temperatura procesu hydratacji. Wskazuje to na bezpośrednią wzajemną zależność tych trzech procesów. W trakcie hydratacji półwodnego fosfogipsu poapatytowego zachodzi jego uwadnianie do dwuwodnego siarczanu wapnia. Procesowi temu towarzyszy wylugowywanie fosforanów i związków ziem rzadkich. Hydratacja fosfogipsu przebiega najwydajniej przy niskich temperaturach roztworu uwadniającego i decydującą rolę dla przebiegu procesu ma rozpuszczalność fosforanów i siarczanów ziem rzadkich w roztworze uwadniającym, co jest zgodne z danymi o rozpuszczalności tych związków [Brzyska, 1987].



Rys.3. Wydajność ługowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w 10% kwasie siarkowym.

Fig.3. Leaching efficiency of rare earths from apatite phosphogypsum by 10% sulphuric acid solution.



Rys.4. Zawartość fosforanów w fosfogipsie poapatytowym po ługowaniu 10% roztworem kwasu siarkowego

Fig.4. Concentration of phosphates in apatite phosphogypsum after leaching by 10% phosphoric acid solution

LITERATURA

- Brzyska W., (1987), *Lantanowce i aktynowce*. WNT, Warszawa.
- Charewicz W. i wsp., (1991), *Pierwiastki ziem rzadkich*. Surowce, Technologie, Zastosowania, WNT, Warszawa.
- Kowalczyk J., (1991), *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*, 24, s.193-198.
- Osiecka E., (1980), *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*. Arkady, Warszawa.
- Praca zbiorowa, (1988), *Ziemie rzadkie w fosfogipsach pochodzenia apatytowego*, Monografia 74, Politechnika Krakowska, s.1-136.
- Von Ruffer C., Kamps D., Klein D., (1990), *Szkło i Ceramika*, 41(5), s.2-7.

Kowalczyk J., The effect of temperature on the hydration of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992) 97-100 (Polish text).

The effect of temperature on the acidic hydration of apatite phosphogypsum and the leaching of phosphates and rare earths was discussed. The efficiency of the hydration as well as leaching of phosphates and rare earths decrease with temperature in the 290 K to 360 K range.