

Slobodanka MARINKOVIĆ*,
Aleksandra KOSTIĆ-PULEK*,
Svetlana POPOV*

**BADANIA MOŻLIWOŚCI OTRZYMYWANIA
 α -PÓŁWODZIANU SIARCZANU WAPNIA
PRZEZ TERMICZNĄ OBRÓBKĘ SELENITU
W ROZTWORACH AZOTANÓW
NIEKTÓRYCH LITOWCÓW I WAPNIOWCÓW**

Zbadano możliwości otrzymywania α -CaSO₄·1/2 H₂O drogą obróbki gipsu krystalicznego CaSO₄·2H₂O (selenitu) we wrzących roztworach LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ i Sr(NO₃)₂. Temperatura obróbki przy ciśnieniu atmosferycznym wyniosła 102±0,5°C. Skład chemiczny otrzymywanych produktów sprawdzono jakościowo analizą spektrofotometryczną w podczerwieni. Morfologię i wielkość otrzymanych kryształów hemihydratu wapnia określano mikroskopowo. Stwierdzono, że w roztworach takich soli jak LiNO₃, NaNO₃ i Mg(NO₃)₂ otrzymuje się monokryształy w formie igiełek. Natomiast w roztworach KNO₃ i Ca(NO₃)₂ powstają igiełkowate mikrokryształy α -CaSO₄·1/2 H₂O.

Analiza w podczerwieni wykazała, że obróbka selenitu w roztworze Sr(NO₃)₂ nie prowadzi do powstania α -półwodzianu siarczanu wapnia.

Wstęp

Gotowanie dwuwodnego siarczanu wapnia w roztworach soli przy ciśnieniu atmosferycznym umożliwia otrzymywanie α -półwodzianu CaSO₄, który ma lepsze własności mechaniczne niż taki sam związek otrzymany w takich samych warunkach ale w czystej wrzącej wodzie [1,2,3]. Różnice we własnościach mechanicznych produktów otrzymanymi tymi dwoma sposobami związane są z różnymi kształtem powstających igiełkowatych kryształów α -CaSO₄·1/2H₂O (stosunek długości do szerokości). Produkty oznaczające się bardziej wydłużonymi i cieńszymi kryształami mają lepszą charakterystykę mechaniczną i są stosowane w medycynie (chirurgia, stomatologia) jako tzw. gips medyczny.

* Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Yugoslavia

W literaturze [1,2,3] jak i w naszych wcześniejszych pracach [4,5, 6,7,8] są opisane możliwości i warunki otrzymywania α -CaSO₄·1/2H₂O w chlorkowych roztworach litowców i wapniowców. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością otrzymywania α -CaSO₄·1/2H₂O z selenitu w roztworach azotanów następujących metali; Li, Na, K, Mg, Sr i Ca. Porównawczo wykonano także eksperymenty w czystej wrzącej wodzie destylowanej.

Materiały i metodyka

Skład chemiczny nadawy do badań (naturalnego selenitu) oznaczony był jakościowo metodą spektrofotometrii w podczerwieni oraz przy pomocy standardowej analizy chemicznej. Do badań używano materiału o uziarnieniu $-0.495+0.417$ mm. Taką klasę ziarnową wydzielono na sitach po zmiełeniu materiału w młynku porcelanowym. Materiał był obrabiany termicznie porcjami w reaktorze, w którym przy pomocy mieszadła magnetycznego utrzymywano stałą prędkość mieszania 250 obr./min. W doświadczeniach używano roztworów (przygotowywanych w temperaturze pokojowej) o następujących stężeniach; 11.8 % LiNO₃, 14.12 % NaNO₃, 16.36 % KNO₃, 22.29 % Mg(NO₃)₂, 24.09 % Ca(NO₃)₂ i 29.05 % Sr(NO₃)₂. Wszystkie użyte roztwory przy ciśnieniu atmosferycznym osiągały punkt wrzenia w temperaturze $102\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Czas obróbki we wszystkich doświadczeniach wynosił 90 minut. Po zakończeniu procesu produkty były poddawane filtracji próżniowej z przemywaniem osadu wrzącą destylowaną wodą aż do zaniku w przesączu reakcji na obecność jonów NO₃⁻ oraz Li¹⁺, Na¹⁺, K¹⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ lub Sr²⁺.

Dla porównania wykonano również podobne doświadczenia dla tej samej nadawy ale w czystej wrzącej wodzie z zachowaniem takich samych warunków ciśnienia, czasu obróbki i prędkości mieszania.

Po filtracji produkty były suszone w 105°C przez 90 min. a następnie badane jakościowo przy pomocy spektrofotometru IR typ 397 firmy Perkin-Elmer oraz przy pomocy binokularu co pozwoliło określić kształt i inne cechy charakterystyczne kryształów.

Wyniki i dyskusja

Analiza przy pomocy spektrofotometrii w podczerwieni oraz analiza chemiczna wykazały, że używany materiał - naturalny minerał gipsowy - selenit był siarczanem wapnia wysokiej czystości (0.11 % zanieczyszczeń). W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę produktów termicznej obróbki

Table 1.

Characteristics of selenite thermal treatment products

Number of experiment	Liquid medium	Characteristics of products	
		Chemical composition	Characteristics of crystals
1	H ₂ O	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Aggregates of needle-like microcrystals with irregular forms and romboidal forms
2	LiNO ₃	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Transparent and translucent needle like monocystals; crushes and damages of crystals did not appear this causes very uniform particle size distribution
3	NaNO ₃	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Transparent and translucent needle like monocystals with non-uniform particle size distribution because of the presence of crushes and damages
4	KNO ₃	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Aggregates of needle like microcrystals with irregular corner like forms
5	Mg(NO ₃) ₂	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Transparent and translucent needle like monocystals with extremely high length; width ratio without damages and with uniform particle size distribution
6	Ca(NO ₃) ₂	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Aggregates of needle-like microcrystals with irregular forms and with romboidal and plate forms
7	Sr(NO ₃) ₂	CaSO ₄	Flake like aggregates of microcrystals

Identification of products with the IR-analysis is determined by the literature data presented [9].

selenitu obejmującą ich skład chemiczny i właściwości kryształów. Na fotografii fig. 1 pokazano agregaty mikrokryształów α -CaSO₄·1/2H₂O otrzymane w roztworze Ca(NO₃)₂ a na fotografii fig. 2 igiełkowate monokryształy α -CaSO₄·1/2H₂O powstałe w roztworze Mg(NO₃)₂. Fotografie te przedstawiają dwa główne typy produktów otrzymanych po obróbce selenitu w badanych roztworach.

Wyniki zestawione w tabeli 1 pokazują, że w roztworach azotanów potasu i wapnia oraz w czystej wodzie otrzymuje się drobne mikrokryształy półwodzianu, natomiast w roztworach azotanów Li, Mg i Na większe monokryształy. Roztwory azotanów Li, Ca, Mg i Na są zatem bardziej przydatne dla otrzymywania α -CaSO₄·1/2H₂O w zastosowanych warunkach. Szczególnie korzystne warunki osiąga się w roztworach Mg(NO₃)₂, produkt ma formę silnie wydłużonych monokryształów.

Przedstawione wyniki wskazują, że proces dehydratacji CaSO₄·2H₂O i krystalizacji α -CaSO₄·1/2H₂O, przy zachowaniu jednakowych warunków

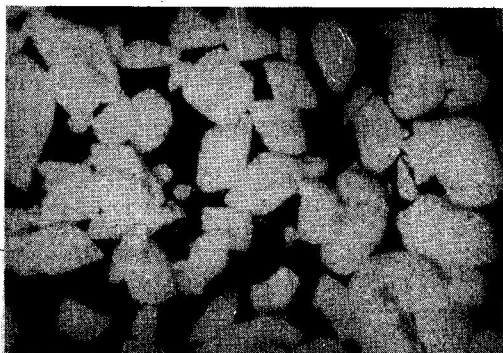


Fig. 1. Forms of microcrystal aggregates of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ produced by the thermal treatment in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution⁴ (Mag. $\times 60$)

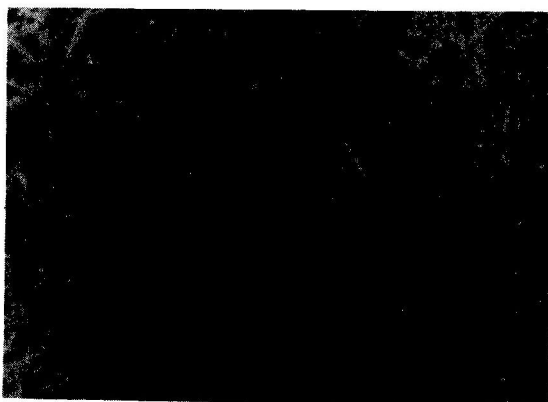


Fig. 2. Forms of needle like monocrystals of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ produced by the thermal treatment in $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution⁴ (Mag. $\times 100$)

procesu przebiega wolniej w roztworach LiNO_3 , NaNO_3 i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ niż w roztworach KNO_3 , CaNO_3 i w czystej wodzie. Zastosowanie natomiast roztworu $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ powoduje powstanie produktu nie zawierającego chemicznie związanej wody a reakcja dehydratacji przebiega bardzo szybko. Zatem zastosowanie roztworu tej soli nie prowadzi do powstania α -półwodzianu.

Wyjaśnienie tych rezultatów jest trudne gdyż używane w doświadczeniach roztwory były dość stężone a także miały miejsce bardzo złożone oddziaływania między jonami i skomplikowane oddziaływania pomiędzy jonami i cząsteczkami rozpuszczalników (hydratacja jonów). Jednakże autorzy są skłonni przypuszczać, że przyczyna powolnej dehydratacji prawdopodobnie leży w małych rozmiarach kationów w roztworach, w których osiągnięto najkorzystniejsze rezultaty procesu; promień jonowy Li^{1+} - 0.068 nm, Mg^{2+} - 0.066 nm, Na^{1+} - 0.098 nm.

Literatura

- [1] Ya. I. Vikhter, "Proizvodstvo gipsa", Izd. "Vysshaya shkola", Moskva 1966.
- [2] Yu.M. Butt et al., "Tekhnologiya vyazhushchikh veshestv", Izd. "Vysshaya shkola", Moskva 1966.
- [3] J.A. von Fraunhofer, "Scientific Aspects of Dental Materials", Butterworth, London and Boston, 1975.
- [4] S. Marinković, A. Pulek, et.al., "The development of the method for producing α -hemihydrate from natural mineral ore gypsum", "Proceedings of Hornicka Pribram ve Vede a Technice", Pribram, 1984.
- [5] A. Pulek, S. Marinković et. al., "Production of α -hemihydrate by the thermal treatment of selenite in the chloride solutions of some alkaline and alkaline earth metals, XXVII Meeting of Serbian Chemists, Belgrade, 1985.
- 6 S. Marinković, A. Pulek et. al., "The influence of the process parameters and particle sizes of raw material on the characteristics of α -hemihydrate produced from natural mineral ore gypsum", "Proceedings of the World Congress on Non-metallic minerals, Belgrade, 1985.
- 7 A. Pulek, S. Marinković et. al., "The development of the hydrothermal method for α -hemihydrate production from natural ore gypsum", "Proceedings of XVI October Meeting", Bor 1984.
- 8 S. Marinković, A. Pulek, R. Tomanec, "The laboratory methods for calcium sulphate hemihydrate production from natural's ore gypsum - alabaster", "Papers of the Proceedings of the Faculty of Mining and Geology, Belgrade, 1985.
- 9 R.A. Nyquist, R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York and London, 1971.

ABSTRACT

Marinkovic S., Kostic-Pulek A., Popov S., 1985. Investigations on the Possibilities of Obtaining α -Hemihydrate of Calcium Sulphate by the Thermal Treatment of Selenite in the Solutions of Some Alkaline and Alkaline Earth Metal Nitrites. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 157-162, (polish text).

Investigations were carried out on the possibility of obtaining α -hemihydrate of calcium sulphate (α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) by the thermal treatment of selenite in the LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solutions. The temperature of the treatment at the atmospheric

pressure was $102 \pm 0.5^\circ\text{C}$. The chemical composition of the products of the selenite thermal treatment was determined by a qualitative IR - analysis. The morphology and the size of the $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ crystals obtained were determined with the binocular microscope. On the basis of our results it was concluded that in the solutions of salts like LiNO_3 , NaNO_3 and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ needle-like monocrystals were obtained, whereas in the solutions of KNO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ needle-like microcrystals of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ were formed. The qualitative IR-analysis has shown that the thermal treatment of selenite in the solution of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ does not give rise to the formation of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

СОДЕРЖАНИЕ

Маринкович С., Костић-Пулек А., Попов С., 1985. Исследования возможности получения α - полугидрата методом термической обработки селенита в нитратных растворах некоторых щелочноземельных и щелочных металлов. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 157-162.

Исследованы возможности получения $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ путем обработки кристаллического гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /селенита/ в кипящих растворах LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Температура обработки при атмосферном давлении составляла $102 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Химический состав полученных продуктов качественно проверен инфракрасным спектрофотометрическим анализом. Морфология и величина полученных кристалликов полугидрата известняка определены микроскопически. Определено, что в растворах таких солей как LiNO_3 , NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ получены микрокристаллы в виде иголок. А в растворах KNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ образуются игольчатые микрокристаллики $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Анализ инфракрасных спектров показал, что обработка селенита в растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ не приводит к образованию сульфата известняка.