

Научная статья
УДК 661:691.5:691.311
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.028

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ ДИГИДРАТНОГО ГИПСА В ПОЛУГИДРАТНЫЙ В ВОДЕ

**Елена Владимировна Богатырева¹, Михаил Владимирович Генкин²,
Алексей Владимирович Евтушенко³, Алексей Александрович Комков⁴**

^{1, 4}Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

^{2, 3}«Объединенная химическая компания Уралхим», Москва, Россия

¹bogatyreva.ev@misis.ru

²mikhail.genkin@uralchem.com

³evtush1@yandex.ru

Аннотация

Исследована возможность перехода $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в воде при кипении при атмосферном давлении. Показано, что данный переход возможен, если проведена предварительная механоактивация кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова:

дигидратный гипс, полугидратный гипс, механоактивация, конверсия

Для цитирования:

Низкотемпературная конверсия дигидратного гипса в полугидратный в воде / Е. В. Богатырева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.028

Original article

LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF DIHYDRATE GYPSUM INTO SEMI-HYDRATE GYPSUM IN WATER

Elena V. Bogatyrev¹, Mikhail V. Genkin², Alexey V. Evtushenko³, Alexey A. Komkov⁴

^{1, 4}MISIS University of Science and Technology, Moscow, Russia

^{2, 3}JSC United Chemical Company Uralchem, Moscow, Russia

¹bogatyreva.ev@misis.ru

²mikhail.genkin@uralchem.com

³evtush1@yandex.ru

Abstract

The possibility of the transition of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in water at boiling at atmospheric pressure is investigated. It is shown that this transition is possible if preliminary mechanical activation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals is carried out.

Keywords:

dihydrate gypsum, semi-hydrate gypsum, mechanical activation, conversion

For citation:

Low-temperature conversion of dihydrate gypsum into semi-hydrate gypsum in water / E. V. Bogatyreva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.028

Введение

В работах [1, 2] показано, что наиболее полное извлечение РЗМ из фосфогипса достигается при переводе полугидратной формы гипса в дигидратную. При этом в раствор переходит до 96 % содержащихся в фосфогипсе РЗМ (лантаноиды и иттрий), но в отвалах производства фосфорной кислоты гипс находится в дигидратной форме также, как и при получении фосфорной кислоты дигидратным методом.

Целью данной работы является исследование конверсии механически активированного гипса в полугидрат при низкотемпературной обработке в воде. Частично результаты работы были изложены ранее в работе [3].

Полугидратная форма гипса была впервые описана и изучена Милоном в 1847 г. [4]. В дальнейшем формы гипса, их дегидратацию и гидратацию изучали Ле Шателье [5, 6], Армстронг [7], Вант Гофф с сотрудниками [8–12], Дэвис [13] и др. К 1930-м гг. были установлены кристаллические формы гидратов сульфата кальция и условия их взаимного превращения [13, 14].

Вант-Гофф и Армстронг [8, 10] определили температуру, при которой упругость паров воды в гипсе достигает атмосферного давления — 101,45 °С, и установили, что переход дигидрат-полугидрат при нагреве гипса в воде происходит при 10 °С. При более низких температурах происходит обратная гидратация полугидрата.

В работе [15] показано, что в полугидратной форме гипса могут присутствовать две кристаллические структуры с разным содержанием кристаллизационной воды — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$, их соотношение может определять свойства полугидратного гипса.

В работе Дэвиса [13] описано получение полугидрата при длительном кипячении дигидрата (до 8 ч) в чистой воде при атмосферном давлении. Он использовал кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, свежеполученные непосредственно перед нагревом: при растворении в холодной воде навески полугидрата и последующего нагрева раствора до 52,5 °С с выпадением мельчайших кристалликов дигидрата. Позже, анализируя данные по растворимости различных форм CaSO_4 в воде, Рамсдел сделал вывод, что переход $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в воде вполне возможен при 98 °С, но практически осуществить данный переход авторам не удалось [16].

Косенко и Беляков [17, 18] изучали дегидратацию гипса в условиях ударно-истирающего воздействия и показали, что благодаря сочетанию нагрева при механическом воздействии и потери воды в зонах высокого давления, возникающих в зоне точечного контакта, происходит дегидратация с образованием смеси $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha, \beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и незначительных количеств ангидрида CaSO_4 .

Следует отметить, что при механическом воздействии (механической активации) на твердые тела происходит деформация кристаллической решетки твердого тела с образованием линейных и точечных дефектов, например, сдвиг слоев, изменение объема элементарный ячейки и т. п. При этом часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, усваивается твердым телом с увеличением запаса свободной (внутренней и поверхностной) энергии.

Термин «запасенная энергия» характеризует избыточную энергию, которую приобретает материал после механической активации.

Оценку степени деформации кристаллической решетки двухводного гипса проводилась по количеству запасенной энергии с помощью методики, изложенной в работе [19]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_S + \Delta E_{\epsilon},$$

где ΔE_d — количество энергии, запасенной в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки соединения:

$$\Delta E_d = K E_{latt},$$

где K — коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки соединения (по модулю); E_{latt} — энергия кристаллической решетки соединения; ΔE_S — количество энергии, запасенной в виде поверхности областей когерентного рассеивания (ОКР):

$$\Delta E_S = 6 E_{Surf} V_{mol} (1 / D_i - 1 / D_0),$$

где E_{Surf} — поверхностная энергия соединения до активации; V_{mol} — мольный объем соединения; D_i , D_0 — размеры областей когерентного рассеивания соединения после механической активации и до нее соответственно; ΔE_{ϵ} — количество энергии, запасенной в виде микродеформаций:

$$\Delta E_{\epsilon} = 1,5 E_Y (\epsilon_i^2 - \epsilon_o^2) V_{mol},$$

где E_Y — модуль Юнга соединения; ϵ_i , ϵ_o — среднеквадратичная микродеформация соединения после механической активации и до нее соответственно.

Было установлено, что количество запасенной энергии, соответствующей изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки двухводного гипса, областей когерентного рассеивания и микродеформаций, коррелирует со степенью конверсии двухводного гипса в альфа-полугидрат. Наибольший эффект активирования проявляется при количестве запасенной энергии, соответствующем изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки, не менее 310 кДж/моль и суммарном количестве запасенной энергии, соответствующем изменению поверхности областей когерентного рассеивания и микродеформаций, в диапазоне от 5,6 до 5,8 кДж/моль. Степень конверсии двухводного гипса в альфа-полугидрат при этом составляет 85–90 %, а суммарная степень конверсии двухводного гипса достигает 93–99,4 %.

Результаты

Предварительную механоактивацию (МА) гипса проводили в планетарной центробежной мельнице марки ЛАИР-0,015 при соотношении масс шаров к гипсу 80 : 1, ускорении 35 g, продолжительности механоактивации 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 4 мин.

Механической активации подвергали двуводный гипс, содержащий более 90 % фракции крупностью более 0,060 мм.

«Сухой» режим обработки выбран для механоактивации потому, что именно при нем достигается максимальное накопление дефектов в структуре, так как исключается эффект Ребиндера, способствующий снятию внутренних напряжений. Фазовый состав образцов гипса после МА приведен в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав образцов гипса после МА

Фаза	Исх.	Продолжительность МА, мин				
		0,5	1,0	1,5	2	4
	Содержание фаз, %					
Ca S O ₄ 2 H ₂ O (gypsum)	100	91,1 ± 0,1	91,5 ± 0,1	88,4 ± 0,1	91,0 ± 0,1	38,2 ± 0,1
Ca S O ₄ 0,5 H ₂ O	—	8.9 ± 0.1	8.5 ± 0.1	11.6 ± 0.1	9.0 ± 0.1	61.8 ± 0.1

Явного образования воды после МА исходного гипса в течение 1–2 мин не обнаружено. Тогда как у образца после 4 мин этот факт был отмечен. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после 0,5–2 и 4 мин механообработки показал конверсию гипса в полугидрат с 9,0–11 до 61,8 % соответственно.

При обработке 4 мин уже появляется свободная вода (61,8 % дигидрата перешло в полугидратную форму).

Далее образцы подвергли выщелачиванию: $m_{\text{навески}} = 5 \text{ г}$; $\tau_{\text{ж}} = 1:10$; реагент — дистиллированная вода; $t = 97\text{--}100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{в}} = 4 \text{ ч}$. Характеристики продуктов выщелачивания приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики продуктов выщелачивания

Продолжительность МА, мин	Исх.	0,5	1,0	1,5	2	4
Цвет осадка	Белый	Белый	Белый	Белый	Белый с сероватым оттенком	Белый с бежевым оттенком
Фазовый состав осадка, % CaSO ₄ 2 H ₂ O (gypsum)	95,9 ± 0,1	17,4 ± 0,1	7,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1	97,9 ± 0,0	18,4 ± 0,1
Ca S O ₄ 0,5 H ₂ O	4,1 ± 0,1	65,9 ± 0,1	84,5 ± 0,2	89,7 ± 0,1	2,1 ± 0,0	81,6 ± 0,1
Ca S O ₄	Н/о	16,8 ± 0,1	8,3 ± 0,1	9,8 ± 0,1	Н/о	Н/о
Структурные характеристики гипса по РСА						
D_i, D_0 — размеры областей когерентного рассеивания соединения, Å	1062	538,5	446,5	422,0	422,8	494,3
$\varepsilon_i, \varepsilon_o$ — среднеквадратичная микродеформация соединения %	0,19	0,34	0,25	0,19	0,13	0,11
Количество запасенной энергии						
ΔE_d кДж/моль	0	408,0	312,3	999,5	738,2	888,9
$\Delta E_s + \Delta E_e$ кДж/моль	0	4,706	5,607	5,812	6,030	4,707

Примечание. $E_{\text{лат}} = 18161,93 \text{ кДж/моль}$ (определена методом Ферсмана (20)); $V_{\text{mol}} = 74,78 \text{ см}^3/\text{моль}$; $E_{\text{Surf}} = 0,907 \text{ Дж/м}^2$ и $E_{\gamma} = 110 \text{ ГПа}$ (определены по методике, изложенной в работе [21]).

Для исходного гипса степень конверсии в полугидрат составила 4,1 %.

Механоактивация исходного гипса в течение 0,5 мин обеспечивает конверсию гипса на ~83 %. При этом в осадке 65,9 % в виде полугидрата и 16,8 % в виде ангидрита.

Увеличение продолжительности МА до 1 мин сопровождается увеличением степени конверсии гипса на 10 %, а доля полугидрата возрастает до 85 %.

Дальнейшее увеличение продолжительности МА до 1,5 мин приводит к степени конверсии гипса до 99,4% и максимальному содержанию полугидрата в осадке — 89,7 %.

Обнаружено, что содержание фазы полугидрата в гипсе после МА в течение 2 мин не только не возрастает, а уменьшается, тогда как после МА в течение 4 мин обнаружен рост содержания фазы полугидрата.

Выводы

Предварительная механоактивация гипса в течение 1,5 мин с последующим его выщелачиванием водой при температуре 97–100 °С в течение 4 ч обеспечивают максимальную степень конверсии гипса в полугидрат (99,4 %) и являются оптимальными режимами процесса.

При этом режиме МА размер области когерентного рассеяния (D_i) достигает минимума. При увеличении продолжительности обработки D_i начинает расти и, соответственно, падает степень конверсии двуводного гипса.

Количество запасенной энергии, соответствующей изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки двуводного гипса, областей когерентного рассеивания и микродеформаций коррелирует со степенью конверсии двуводного гипса в альфа-полугидрат. При условии, что количество запасенной энергии, соответствующее изменению межплоскостных расстояний кристаллической решетки, составляет не менее 310 кДж/моль и суммарное количество запасенной энергии, соответствующее изменению поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций, находится в диапазоне от 5,6 до 5,8 кДж/моль, степень конверсии двуводного гипса в альфа-полугидрат составляет 85–90 %, а суммарная степень конверсии двуводного гипса достигает 93–99,4 % после обработки активированного таким образом двуводного гипса водой при температуре 97–100 °С в течение 4 ч при атмосферном давлении.

Список источников

1. Генкин М. В., Евтушенко А. В., Комков А. А., Сафиулина А. М., Спиридонов С. В., Швецов С. В. Способ извлечения редкоземельных металлов и получения строительного гипса из фосфогипса полугидрата. RU 2528576 2014 г.
2. Генкин М. В., Евтушенко А. В., Комков А. А., Сафиулина А. М., Спиридонов В. С., Швецов С. В. Способ извлечения редкоземельных металлов и получения строительного гипса из фосфогипса полугидрата. RU 2528573 2013 г.
3. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Кучина И. Ю., Евтушенко А. В. Способ получения высокопрочного гипса. RU 2613388 2015 г.
4. Millon E. Remarks of some examples of chemical affinity. Ann. Chim. Phys. 1847 г. V. 19. 3, P. 222–230.
5. Le Chatelier H. Recherches experimentales sur in constitution des mortiers hydrauliques. 1st Edn. Paris, 1887.
6. Le Chatelier H. Concerning the setting of plaster. Compt. Rend. 1883. V. 96. P. 1668–1671.
7. Armstrong E. F. Dissertation. Berlin, 1901.
8. Van't Hoff J. H., Armstrong E. F. Sitzber. Akad. 1900. P. 563.
9. Van't Hoff J. H., Weigert F. Sitzber. Akad. 1901. P. 1140.
10. Van't Hoff J. H., Just, G. Sitzber. Akad. 1903. P. 249.
11. Van't Hoff J. H. [et al.] Gypsum and Anhydrite. Z. Phys. Chem. 1903. V. 45. P. 257–306.
12. Van't Hoff J. H., Hinrichsen, W., Weigert, F. Sitzber. Akad. 1901. P. 570.
13. Davis W. A. The nature of the changes involved in the production and setting of plaster-of-Paris. J Soc Chem Ind 1907. V. 26. P. 727–738.
14. Будников П. П. Гипс и его исследование. 2-е изд. Л.: Академия Наук СССР, 1933.
15. Бушуев Н. Н. Кристаллогидратная вода в структурах $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27. 3. С. 610–615.
16. Ramsdell L. S. и Partridge E. P. The crystal forms of calcium sulphate. J. Mineralogical Society of America February 1929. V. 14. 2. P. 59–74.
17. Косенко Н. Ф., Беляков А. С. Способ получения высокопрочного гипса. 2392241 RU, 18 05 2009 г. С. 1.
18. Косенко Н. Ф., Беляков А. С., Смирнова М. А. Изменение фазового состава $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных способах механохимической активации // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. 5. С. 615–620.
19. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г. Оценка доли энергии, запасённой при механической активации минерального сырья. Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 242–247.
20. Ферсман А. Е. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Т. 4. С. 588.
21. Зуев В. В., Аксенова Г. А., Мочалов Н. А. [и др.] Исследование величин удельных энергий кристаллических решеток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств // Обогащение руд. 1999. Т. 1–2. С. 48–53.

References

1. Genkin M. V., Yevtushenko A. V., Komkov A. A., Safiulina A. M., Spiridonov S. V., Shvetsov S. V. *Sposob izvecheniya redkozemel'nyh metallov i polucheniya stroitel'nogo gipsa iz fosfogipsa polugidrata* [A method for extracting rare earth metals and obtaining construction gypsum from phosphogypsumsemihydrate]. RU 2528576, 2014. (In Russ.).
2. Genkin M. V., Yevtushenko A. V., Komkov A. A., Safiulina A. M., Spiridonov S. V., Shvetsov S. V. *Sposob izvecheniya redkozemel'nyh metallov i polucheniya stroitel'nogo gipsa iz fosfogipsa polugidrata* [Method of extraction of rare earth metals and production of construction gypsum from phosphogypsum semi-hydrate]. RU 2528573 2013. (In Russ.).
3. Bogatyreva E. V., Ermilov A. G., Kuchina I. Yu., Yevtushenko A. V. *Sposob polucheniya vysokoprochnogo gipsa* [Method of obtaining high-strength gypsum]. RU 2613388 2015. (In Russ.).
4. Millon E. Remarks of some examples of chemical affinity. *Ann. Chim. Phys.* 1847, vol. 19, 3, pp. 222–230.
5. Le Chatelier H. *Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. 1st Edn. Paris: B. N., 1887.
6. Le Chatelier H. Concerning the setting of plaster. *Compt. Rend.* 1883, vol. 96, pp. 1668–1671.
7. Armstrong E. F. Dissertation. Berlin, B. N., 1901.
8. Van't Hoff, J. H., Armstrong E. F. Sitzber. Akad. 1900, p. 563.
9. Van't Hoff, J. H., Weigert, F. Sitzber. Akad. 1901, p. 1140.
10. Van't Hoff, J. H., Just G. Sitzber. Akad. 1903, p. 249.
11. Van't Hoff, J. H. [et al.] Gypsum and Anhydrite. *Z. Phys. Chem.* 1903, vol. 45, pp. 257–306.
12. Van't Hoff, J. H., Hinrichsen, W. and Weigert, F. Sitzber. Akad. 1901, p. 570.
13. Davis W. A. The nature of the changes involved in the production and setting of plaster-of-Paris. *J Soc Chem Ind* 1907, vol. 26, pp. 727–738.
14. Budnikov P. P. *Gips i ego issledovanie. 2-e izdanie* [Gypsum and its research. 2nd edition]. Leningrad, Academy of Sciences of the USSR, 1933. (In Russ.).
15. Bushuev N. N., *Kristallogidratnaya voda v strukturah $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$* [Crystallhydrate water in $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ structures]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1982, vol. 27, 3, pp. 610–615. (In Russ.).
16. Ramsdell L. S., Partridge E. P. The crystal forms of calcium sulfate. *J. Mineralogical Society of America* February 1929, vol. 14, 2, pp. 59–74.
17. Kosenko N. F., Belyakov A. S. *Sposob polucheniya vysokoprochnogo gipsa* [A method for obtaining high-strength gypsum]. 2392241 RU, 2009. (In Russ.).
18. Kosenko N. F., Belyakov A. S. and Smirnova M. A. *Izmenenie fazovogo sostava $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri razlichnykh sposobakh mekhanohimicheskoy aktivatsii* [Change in the phase composition of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at various methods of mechanochemical activation]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2010, vol. 46, 5, pp. 615–620. (In Russ.).
19. Bogatyreva E. V., Ermilov A. G. *Ocenka doli energii, zapasynnoy pri mekhanicheskoy aktivatsii mineral'nogo syr'ya* [Estimation of the share of energy stored during mechanical activation of mineral raw materials]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2008, vol. 44, pp. 242–247. (In Russ.).
20. Fersman A. E., *Izbrannye trudy* [Selected works]. Moscow, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1958, p. 588, vol. 4. (In Russ.).
21. Zuev V. V., Aksenova G. A., Mochalov N. A. [et al.] *Issledovanie velichin udel'nykh energiy kristallicheskih reshetok mineralov i neorganicheskikh kristallov dlya ocenki ih svoystv* [Investigation of the values of specific energies of crystal lattices of minerals and inorganic crystals for assessing their properties]. *Obogashchenie rud* [Ore enrichment], 1999, vol. 1–2, pp. 48–53. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. В. Богатырева — доктор технических наук, профессор;

М. В. Генкин — заместитель генерального директора;

А. В. Евтушенко — кандидат химических наук, ведущий специалист;

А. А. Комков — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

E. V. Bogatyreva — Doctor of Technical Sciences, Professor;

M. V. Genkin — Deputy General Director;

A. V. Evtushenko — PhD (Chemistry), Leading Specialist;

A. A. Komkov — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 24.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 24.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.