

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОСТАВ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Г.Б. Темиров¹, У.К. Алимов¹, А.Р. Сейтназаров¹, А.М. Реймов², Ш.С. Намазов¹, Б.М. Беглов¹

¹Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, ул. Мирзо-Улугбек, 77^а, Ташкент, Узбекистан, 100170

E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

²Каракалпакский государственный университет имени Бердаха, ул. Ч. Абдилова, 1, Нукус, Республика Каракалпакстан, Узбекистан, 230112

Приводятся результаты исследований зависимости изменений реологических характеристик (плотность и вязкость) продуктов конверсии фосфогипса карбонатом натрия от температуры, концентрации, нормы карбоната натрия, продолжительности времени перемешивания, а также температуры смеси компонентов. Плотность определяли пикнометрическим методом. Вязкость с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2. Увеличение концентрации карбоната натрия от 5 до 30% и при его постоянной норме 105% от стехиометрии приводит увеличению плотности и вязкости суспензии 1,0813 до 1,3922 г/см³ и от 0,78 до 3,30 сПз и 1,0514-1,3091 г/см³ и 0,31-1,86, сПз соответственно при 20 и 80 °С. Показано, что увеличение времени в диапазоне 15 - 120 мин, отражает повышение плотности и вязкости суспензии в среднем от 1,02 до 1,08 раза и от 2,20 до 3,07 раза, соответственно при 20 и 80 °С. Выявлено, что температура смеси ФГ и карбоната натрия в пределах 20-90 °С значительно увеличивают плотность и вязкость 1,1922 до 1,2381; от 1,1650 до 1,2033 г/см³ и от 1,35 до 2,75; 0,50 до 1,77 сПз. При 30 мин конверсии фосфогипса различной нормой (100-110%) и концентрации (10-30%) карбонатом натрия, степень конверсии фосфогипса увеличилось от 84,09 до 97,07%. Установлена оптимальная степень конверсии фосфогипса (93,94%) при норме карбоната натрия 105% и его концентрации 20%. Экспериментальные данные по реологическим свойствам суспензии, полученной при различных нормах и концентрациях карбоната натрия, показали возможность описания их уравнением линейной и логарифмической функции с высокими значениями коэффициента корреляции R² 0,95-0,99. Полученные результаты дают оценку о возможности легкой перекачки суспензии в существующих аппаратах предприятий.

Ключевые слова: фосфогипс, карбонат натрия, конверсия фосфогипса, степень конверсии, реологические свойства, сульфокарбонатная суспензия

RHEOLOGICAL BEHAVIOURS AND COMPOSITION OF PRODUCTS OF PHOSPHOGYPSUM CONVERSION WITH SODIUM CARBONATE

G.B. Temirov¹, U.K. Alimov¹, A.R. Seytnazarov¹, A.M. Reymov², Sh.S. Namazov¹, B.M. Beglov¹

¹Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan, Mirzo-Ulugbek str., 77a, Tashkent, 100170, Uzbekistan. E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

²Berdakh Karakalpak State University, Ch. Abdirov str., 1, Nukus, Republic of Karakalpakstan, Uzbekistan, 230112

The results of studies of the dependence of changes in the rheological characteristics (density and viscosity) of the phosphogypsum conversion products with sodium carbonate on temperature, concentration, sodium carbonate rate, the duration of the stirring time, and the temperature of the components mixture are presented. The density was determined by the pycnometric method. Viscosity using a capillary viscometer VPJ-2. An increase in the concentration of sodium carbonate from 5 to 30% and at its constant 105% of the stoichiometric norm leads to an increase in the

density and viscosity of the suspension from 1.0813 to 1.3922 g/cm³ and from 0.78 to 3.30 cps and 1.0514-1.3091 g/cm³ and 0.31-1.86 cps at 20 and 80 °C, respectively. It is shown that the increase in time in the range of 15 - 120 min reflects an increase in the density and viscosity of the suspension by an average of 1.02 to 1.08 folds and from 2.20 to 3.07 folds, respectively, at 20 and 80 °C. It was revealed that the temperature of the mixture of phosphogypsum and sodium carbonate in the range of 20-90 °C significantly increases the density and viscosity from 1.1922 to 1.2381; from 1.1650 to 1.2033 g/cm³ and from 1.35 to 2.75; 0.50 to 1.77 cps. With a 30-minute conversion of phosphogypsum with different norms (100-110%) and concentrations (10-30%) of sodium carbonate, the degree of phosphogypsum conversion increased from 84.09 to 97.07%. The optimal degree of phosphogypsum conversion (93.94%) was established at a sodium carbonate norm of 105% and its concentration of 20%. Experimental data on the rheological properties of the suspension obtained at various rates and concentrations of sodium carbonate showed the possibility of describing them by the equation of a linear and logarithmic function with high values of the correlation coefficient R² 0.95-0.99. The results obtained give an assessment of the possibility of easy pumping of the suspension in the existing devices of enterprises.

Key words: phosphogypsum, sodium carbonate, phosphogypsum conversion, conversion degree, rheological property, sulphocarbonate suspension

Для цитирования:

Темиров Г.Б., Алимов У.К., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические характеристики и состав продуктов конверсии фосфогипса с карбонатом натрия. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 3. С. 25–35. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.4.

For citation:

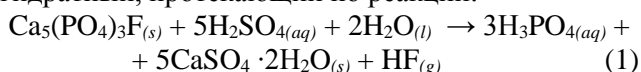
Temirov G.B., Alimov U.K., Seytnazarov A.R., Reymov A.M., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Rheological behaviours and composition of products of phosphogypsum conversion with sodium carbonate. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 3. P. 25–35. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.4.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно геологической службы США (US Geological Survey) прогнозируется увеличение производства фосфорных удобрений в виде 100%-ного P₂O₅ в среднем 2,5% в год. В связи чего мировая добыча фосфатной руды неуклонно растет, достигая своего максимума до 70 млн. т P₂O₅ или 220 млн. т фоссырья к 2050 году [1, 2]. Большой спрос диктуется со стороны производителей экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

В мировой практике традиционная технология переработки фосфатных руд в ЭФК осуществляется в основном дигидратным (CaSO₄·2H₂O), полугидратным (CaSO₄·0,5H₂O) и ангидридным (CaSO₄) способами, которые осуществляются при 60-80 °C, 90-100 °C и 105-135 °C, соответственно [3, 4].

Среди них простотой по аппаратурному оформлению, надежной эксплуатации и приемлемыми технологическими режимами является дигидратный, протекающий по реакции:



Доля дигидратного способа получения ЭФК составляет около 90% от всего производства ЭФК в мире. Однако такая технология несомненно влечет за собой образование крупнотоннажного отхода –

фосфогипса (ФГ), объем которого в среднем составляет 4-6 т на 1 т P₂O₅. Следует отметить, что ежегодно в отвал выбрасывают около 180-220 млн. т ФГ по сути, чего это эквивалентно производству более 22 млн. т фосфорной кислоты в год [5–7]. В связи с этим на сегодняшний день в мире образовалось около 6 млрд. т ФГ из 52 стран, производителей фосфорной кислоты и фосфорных удобрений [8, 9]. К числу стран, входящие первую десятку по добыче и производству фосфатных руд можно представить США, где скопилось более 200 млн. т ФГ с ежегодным 11 млн. т выбросом, Китай более 500 млн. т с ежегодным 50 млн. т выбросом, Россия около 500 млн. т с ежегодным 11 млн т выбросом. В Казахстане скопилось более 30 млн. т, Бразилия более 150 млн. т с ежегодным 5 млн. т выбросом, Марокко выбрасывает около 15 млн. т ФГ, большая часть которого сбрасывается в море, Тунис 52 млн. т, где более 10 млн. т в год ФГ сбрасывает в отвал вблизи предприятия [10–12].

Скопление громоздкого объема техногенного отхода вызывает непоправимый ущерб к окружающей среде из-за попадания атмосферных осадков и выветривание с образованием взвешенной пыли [13]. Экологическое законодательство Евросоюза строго запрещает сброс ФГ в море, а

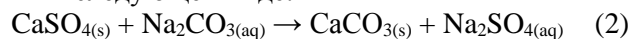
также его хранение в контролируемых штабелях из-за рисков для окружающей среды и здоровья человека [14].

Поэтому утилизация данного вида отхода не теряет актуальность на сегодняшний день. Всего лишь 15% ФГ от его глобального объема перерабатываются в продукты народного хозяйства. В этом плане ФГ может быть использован в качестве мелиоранта для солонцовых почв, добавки для дорожного строительства, строительного гипса различной модификации, сырья для извлечения ред-

коземельных элементов, сульфаты щелочных металлов и другие ценные материалы [15–18].

Практический интерес представляет также конверсия ФГ карбонатом натрия с получением сульфата натрия и карбоната кальция [19–23].

Реакцию конверсии ФГ следует представить в следующем виде:



В работе [19] изучена конверсия ФГ Мелеузовского химзавода (Республика Башкортостан), имеющий следующий химический состав (вес. %):

Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ln ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	F	R ₂ O ₃	P ₂ O ₅ своб.	P ₂ O ₅ свод.	H ₂ O
17.4	0.9	0.38	44.4	0.6	0.2	0.3	0.45	0.3	35

Конверсия осуществлена в интервале температур 40–90 °С при Т : Ж = 1 : 3 с использованием 5–10 %-ного избытка соды (концентрации 240–260 г/дм³) по отношению к сульфат-иону в течение 20–30 мин. В результате степень конверсии составила 96–98%.

Исследован процесс оптимизации конверсии фосфогипса химической предприятия Фоскор в городе Ричардс-Бей (ЮАР) карбонатом натрия [20]. При этом изучено влияние на степень конверсии 5, 10 и 15 %-ной суспензии ФГ, молярное соотношение карбоната натрия к CaSO₄ в гипсе (0,8, 1,4), время перемешивания (60 и 120 мин.), скорость вращения 100, 300 и 500 об/мин. Установлено, что оптимальным условием конверсии ФГ является: концентрация суспензии карбоната натрия - 5%, молярное соотношение Na₂CO₃/CaSO₄ = 2, скорость вращения мешалки - 500 об/мин и время перемешивания - 105 мин, при котором степень конверсии составляла 98,5%.

В работе [21] изучено влияние концентрации карбоната натрия в пределах от 0,1 до 1 моль/л на степень превращения ФГ в карбонат кальция и сульфат натрия. Исследователи полагают, что Na₂CO₃ с концентрацией 1,0 моль/л не доступен из-за того, что коэффициент активности свободных ионов выше 1. По результатам работы сделан вывод, что оптимальное условием конверсии ФГ под

действием Na₂CO₃ для образования CaCO₃ и Na₂SO₄ являются следующее: молярное отношение - CaSO₄ /CaCO₃ = 1,72; рабочая температура - комнатная (25 °С); предельная концентрация Na₂CO₃ - 0,6 моль/л; время реакции - 30 мин.

В работе [22] установлено, что концентрация карбоната натрия и температура значительно влияют на степень конверсии ФГ (Abu-Zaaba, Египет). При этом время перемешивания и отношение твердое/жидкое также повлияли на показатели конверсии ФГ. На основе результатов исследований установлено, что оптимальным условием, при котором степень конверсии достигается 95,2%, можно считать: концентрация Na₂CO₃ - 30%, Ж : Т = 2 : 1, температура - 60 °С и продолжительность перемешивания - 10 мин.

В работе [23] определены термодинамические свойства продуктов растворимости и предположена конверсия CaSO₄ в CaCO₃ в системе CaSO₄ + Na₂CO₃ = CaCO₃ + Na₂SO₄ с использованием модель Питцера. Данным модулем описана реакция ионного взаимодействия конверсии в четвертичной системе вода-соль. Доказано, что степень конверсии CaSO₄ может достичь до 98%.

В Узбекистане действует АО «Аммофос-Махат». На этом предприятии при сернокислотной переработке на 1 т мытого обожженного концентрата, состава (вес. %):

P ₂ O ₅	CaO	CaO:P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	н.о.
25.77	52.70	2,05	1.20	0.63	1.15	2.67	3.60	6.88

образуется 2376 кг влажного ФГ (1594 кг твердой фазы и 782 кг жидкой фазы) или же при получении 1 т P₂O₅ (с выходом в ЭФК - 92%) - 10012 кг влажного ФГ (6708 кг твердой фазы и 3304 кг жидкой

фазы) [24]. В результате при ежегодном производственном объеме 130–140 тыс. т 100%-ного P₂O₅ количество выбрасываемого ФГ составляет 0,9–1 млн т в год. До сегодняшнего дня на территориях АО

«Аммофос-Махат» накоплены более 80 млн. т ФГ, что усугубляет экологическую обстановку региона. ФГ представляет собой двухводный сульфат кальция (гипс), загрязненный механическими примесями: глиной, песком, остатком фосфатной руды и рядом химических соединений фосфора и трехвалентных металлов, фтора и др. Содержит в своем составе более 90% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и около 7-8% н.о.

Исходя из аналитического обзора представляется возможность утилизации ФГ с кальцинированной содой из производства СП ООО «Кунградский содовый завод». В 2016 году УП «Кунградский содовый завод» выпущено 124,88 тыс. т кальцинированной соды. Предусмотрено увеличение мощности УП «Кунградский содовый завод» до 200 тыс. т. в год [25]. Это даст возможность в пер-

спективе утилизировать ФГ в более ценные вещества, например, карбоната кальция для сырья по производству строительных материалов, а сульфата кальция для производства стекла или моющих средств. В литературных источниках отсутствует о составе и реологических свойствах продуктов конверсии ФГ из АО «Аммофос-Махат» в зависимости от температуры, времени, нормы и концентрации карбоната натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был использован ФГ из АО «Аммофос-Максам», полученный в дигидратном режиме. ФГ был предварительно промыт дистиллированной водой, высушен, измельчен до размера частиц 0,20 мм и имеет состав (вес.%):

CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	н.о.
33.28	47.60	0.7	0.14	0.05	0.41	1,6

Для процесса конверсии использован карбонат натрия (чистота 99%) производства СП ООО «Кунградский содовый завод».

Процесс конверсии ФГ проводили раствором Na_2CO_3 концентрацией 5, 10, 15, 20 и 30%. Норма углекислого натрия по отношению к гипсу была из расчета 100, 105 и 110% от стехиометрии на образование сульфата натрия. Реологические свойства сульфокarbonатной суспензии были изучены при температурах 20, 40, 60 и 80 °С, времени 15, 45, 90 и 120 мин со скоростью перемешивания мешалки 250 об/мин. Кроме того, смесь, состоящая из ФГ и карбоната натрия, были отдельно приготовлены при 20, 40, 60, 80 и 90 °С и изучена их изменения с увеличением температуры от 20 до 80 °С.

Плотность суспензии определяли пикнометрическим методом, а вязкость с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2.

Значение плотности рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}; \quad (3)$$

где, m – масса пульпы, г; V – емкость пикнометра, см^3 .

Вязкость рассчитывали согласно нижеследующей формуле:

$$\eta = \kappa \cdot \rho \cdot \tau; \quad (4)$$

где, κ – постоянная вискозиметра равно 0,2931.

После завершения процесса реакцию массу в реакторе фильтровали на воронке Бюхнера

под остаточным давлением 100-150 рт.ст, применяя один слой фильтровальной бумаги. Далее твердую фазу промывали горячей водой (80 °С) при соотношении ФГ : H_2O = 1 : 4. Полученную, таким образом, влажный промытый осадок подвергли сушке при 95 °С. Содержание основных составных компонентов Na_2O , CaO , SO_3 , CO_2 в суспензии и SO_3 в промытом сухом остатке анализировали по известным методикам в [26].

Содержание Na_2O определяли методом пламенной фотометрии на приборе Sherwood model 360 (Германия), CaO – комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б. SO_3 – гравиметрическим методом. Метод основан на осаждении сульфатов хлористым барием в кислой среде и последующем взвешивании осадка. CO_2 – объемным методом, который основан на разложении навести 10%-ной соляной кислотой и определении объема выделившегося диоксида углерода при поглощении 40%-ным раствором едкого калия.

Степень конверсии ($K_{\text{кон}}$) ФГ рассчитывали по нижеприведенной формуле:

$$K_{\text{кон}} = 100 - \frac{C_1 \cdot \omega_1 - C_2 \cdot \omega_2}{C_1 \cdot \omega_1} \cdot 100\% \quad (5),$$

где C_1 является масса навести ФГ, г; C_2 является масса сухого остатка ФГ после конверсии, г; ω_1 и ω_2 – массовая доля SO_3 соответственно в навеске ФГ и сухого остатка.

Кроме того, для определения полного химического состава и структуры исходного ФГ и образцов полученных продуктов применены методы

рентгенофлуоресцентного (XRF, Epsilon 4 США) и рентгенографического анализов. Рентгенограммы были сняты на рентгеновском дифрактометре «LabX XRD-6100» (Япония) при излучении Cu-анода, шаге сканирования $4^\circ/\text{мин}$ с шагом 0.02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), времени измерения интенсивности в точках сканирования 0.5 с, напряжении на трубке 40 kV, силе тока 30 mA, а угол сканирования изменялся от 4 до 80° . Дифракционные максимумы идентифицировали с использованием базы данных International Centre for Diffraction Data, 2013.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ фосфогипса из Кызылкумского фосфорита представлен на рис. 1.

Как видно из рисунка, что основное вещество ФГ является двухводный гипс, которому относятся дифракционные пики $7,61; 4,28; 3,80; 2,87 \text{ \AA}$ с интенсивностью (I) $77, 100, 16, 42$ % соответственно. Кроме того, в нем также проявлены дифракционные полосы $3,06; 2,79; 2,682; 2,22; 1,79; 1,78 \text{ \AA}$, принадлежащие фторапатиту и $3,34; 2,22; 1,80; 1,36 \text{ \AA}$ относящие кварцу. В целом можно выявить, что ФГ состоит из 90% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты состава фосфогипса, найденный рентгенофлуоресцентным методом анализа, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Из них видно, что ФГ кроме кальция и суль-

фата также содержит ряд цветных металлов, включающих редкоземельных и радиационных элементов из группы лантаноидов и актиноидов.

Для установления оптимальных условий конверсии ФГ нами изучено влияние концентрации карбоната натрия от 5 до 30% и температуры конверсии на реологические свойства смеси карбоната натрия с ФГ, т.е. сульфокarbonатной суспензии. Норму карбоната натрия поддерживали на уровне 105% для образования сульфата натрия и карбоната кальция.

Зависимость изменения реологических свойств (плотность и вязкость) сульфокarbonатной суспензии представлена на рис. 3.

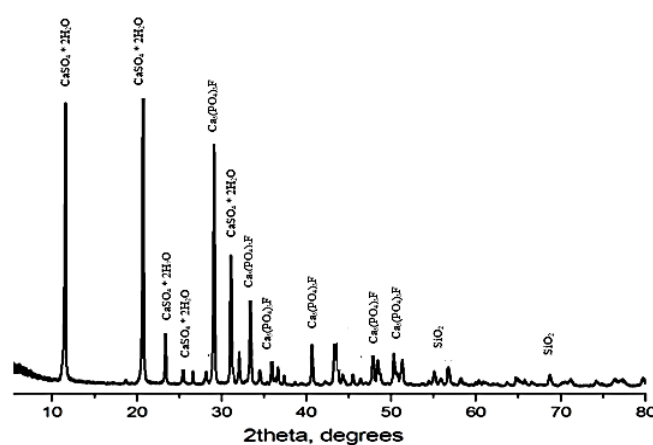


Рис. 1. Рентгенограмма фосфогипса из Кызылкумских фосфоритов

Таблица 1

Результаты химического состава фосфогипса из Кызылкумского фосфорита, установленной рентгенофлуоресцентным методом анализа

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1.	K ₂ O	0.107	mass%	0.0049	0.0098	0.0295
2.	CaO	34.01	mass%	0.0623	0.0042	0.0127
3.	TiO ₂	0.0491	mass%	0.0031	0.0059	0.0176
4.	Cr ₂ O ₃	0.0055	mass%	0.0008	0.0017	0.0051
5.	MnO	0.0725	mass%	0.0030	0.0031	0.0092
6.	Fe ₂ O ₃	0.437	mass%	0.0059	0.0022	0.0065
7.	NiO	0.0084	mass%	0.0006	0.0009	0.0028
8.	CuO	0.0087	mass%	0.0005	0.0007	0.0022
9.	Al ₂ O ₃	0.716	mass%	0.0129	0.0228	0.0683
10.	SiO ₂	2.95	mass%	0.0150	0.0114	0.0341
11.	SO ₃	46.6	mass%	0.0314	0.0003	0.0010
12.	SrO	0.298	mass%	0.0010	0.0002	0.0007
13.	Y ₂ O ₃	0.0308	mass%	0.0003	0.0004	0.0011
14.	ZrO ₂	0.560	mass%	0.0058	0.0016	0.0048
15.	BaO	0.0251	mass%	0.0019	0.0048	0.0145
16.	HgO	0.1020	mass%	0.0014	0.0006	0.0019
17.	U ₃ O ₈	0.0066	mass%	0.0003	0.0006	0.0019

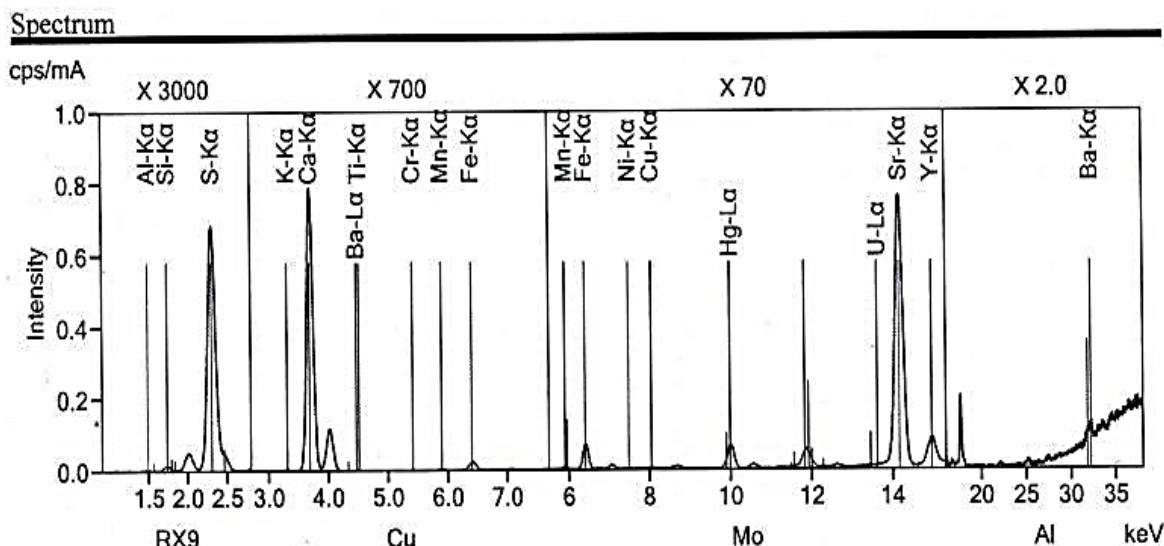


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный анализа фосфогипса из Кызылкумского фосфорита

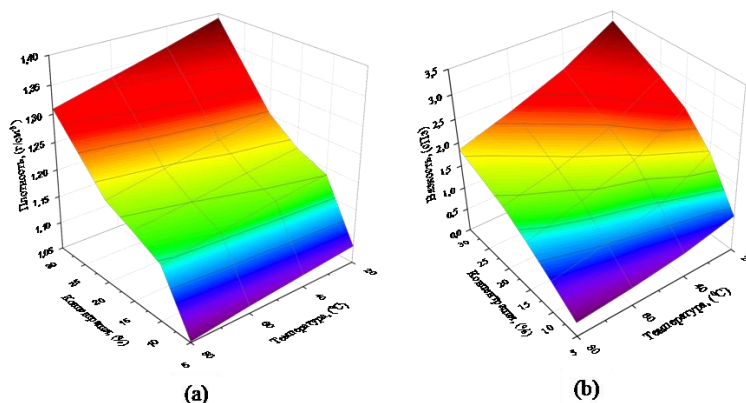


Рис. 3. Зависимость изменения плотности (а) и вязкости (б) сульфокarbonатной суспензии от концентрации Na_2CO_3 и температуры конверсии

Из рис. 3 видно, что при постоянной температуре с увеличением концентрации карбоната натрия наблюдается повышение плотности и вязкости сульфокarbonатной суспензии. А увеличение температуры во всех концентрационных диапазонах способствует снижению плотности и вязкости суспензии. Например, при 20 °С, когда концентрация карбоната натрия увеличивается от 5 до 30% плотность и вязкость суспензии увеличивается от 1,0813 до 1,3922 г/см³ и от 0,78 до 3,30 сПз, соответственно.

Тогда как при 80 °С и указанных концентрациях плотность и вязкость суспензии находятся в диапазоне 1,0514-1,3091 г/см³ и 0,31-1,86, сПз соответственно. Судя по показателям можно установить, что на реологические свойства суспензии значительно влияет концентрация, чем температура. Так, во всех изученных концентрациях плотность увеличивается от 1,25 до 1,3 раза, а вязкость от 4,23 до 6 раза. Температура способствует изменению

плотности всего лишь от 1,03 до 1,06 и вязкости от 1,77 до 2,51 раза. Изменение температуры и концентрации можно объяснить взаимодействиями между «ион-ион» («solute-solvent» или «solute-solute») [27, 28]. При высоких концентрациях и низких температурах происходит ассоциация ионов, а при низких концентрациях и высоких температурах, наоборот протекает процесс диссоциации ионов растворенных молекул солей [27, 28]. Из результатов исследований можно сделать вывод, что для получения сульфата натрия использование карбоната натрия ниже 5% нежелательно, а более 30% приводит к ухудшению её реологических свойств из-за того, что коэффициент активности свободных ионов в данной концентрации является выше единицы [21, 27]. С технологически точки зрения более приемлемым можно считать концентрацию карбонат натрия - 20%. Затем была изучена зависимость изменения реологических свойств сульфокarbonатной суспензии, полученной при норме

105% и концентрации карбоната натрия 20%, от температуры и времени. Результаты исследований представлены в рис. 4. Из рис. 4 следует, что при постоянной температуре с увеличением времени взаимодействия ФГ и карбоната натрия от 15 до 120 мин приводит повышению плотности и вязкости сульфокarbonатной суспензии. Например, при 20 °С плотность и вязкость увеличиваются от 1,2552 до 1,2840 г/см³ и от 1,41 до 3,10 сПз, а при 80 °С

можно отслеживать - от 1,0351 до 1,1223 г/см³ и от 0,59 до 1,69 сПз соответственно при 15 и 120 мин продолжительности времени. Однако, данная закономерность не подчиняется в случае увеличения температуры в диапазоне 20 – 80 °С, при котором наблюдается снижение показателей плотности и вязкости в пределах 1,2552 -1,1223 и 1,41-1,69 сПз, соответственно.

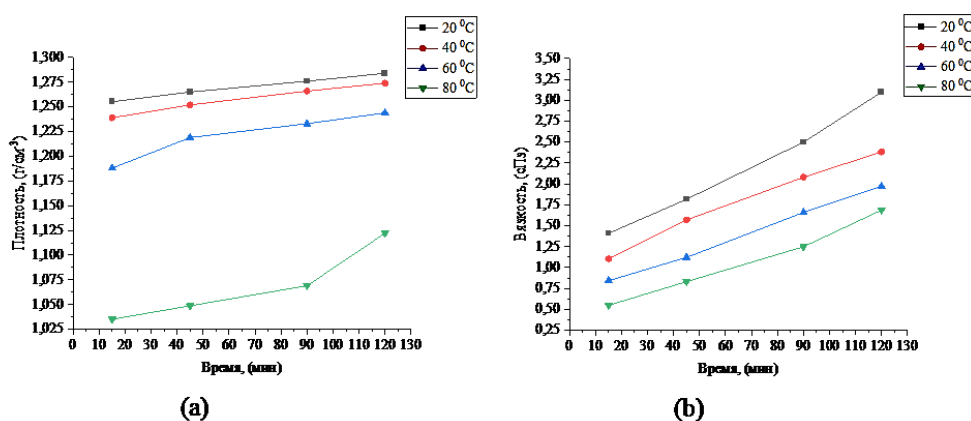


Рис. 4. Зависимость изменения плотности (а) и вязкости (б) сульфокarbonатной суспензии от времени и температуры конверсии

При времени взаимодействия 15 и 120 мин. плотность увеличивается от 1,02 до 1,08 раза, а вязкость от 2,20 до 3,07 раза, соответственно при 20 и 80 °С. Это явление по всей видимости можно объяснить полиморфными преобразованиями карбоната кальция от аморфной до кристаллической форм [29].

Тогда как при 20 и 80 °С плотность и вязкость снижаются от 1,21 до 1,14 и от 1,83 до 2,56 раза. Отсюда можно сделать вывод, что температура значительно влияет на реологическую свойству, чем время взаимодействия компонентов.

Далее изучено влияние температуры конверсии ФГ карбонатом натрия, полученной при норме 105% и концентрации карбоната натрия 20%, на плотность и вязкость смеси ФГ и карбоната натрия, приготовленных в виде суспензии при различных температурах (20, 40, 60 и 90 °С) в течение 30 мин. Результаты представлены на рис. 5. Как видно из графических изображений, что как на плотность, так и на вязкость больше всего влияет температура самой конверсии. При постоянной температуре 20 и 90 °С смеси суспензии ФГ и карбоната натрия с увеличением температуры конверсии от 20 до 80 °С плотность и вязкость снижаются от 1,1922 до 1,1650; от 1,2381 до 1,2033 г/см³ и от 1,35 до 0,50; 2,75 до 1,77 сПз, соответственно.

С другой стороны, при постоянной температуре конверсии в пределах 20 – 80 °С увеличение температуры смеси от 20 до 90 °С способствует увеличению плотности и вязкости суспензии от 1,1922 до 1,2381; от 1,1650 до 1,2033 г/см³ и от 1,35 до 2,75; 0,50 до 1,77 сПз, соответственно. При этом показатели плотности увеличиваются в среднем от 1,04, а вязкость 1,02 раза.

Это по всей видимости объясняется об отсутствии преобразований новых фаз в достаточном количестве при подготовке смеси при отдельной температуре. Однако равномерное увеличение температуры самой смеси в условиях конверсии провоцирует образование продуктов конверсии. Исходя из установленных закономерностей реологических свойств, представленных на рис 4 и 5, отмечается, что оптимальным временем конверсии ФГ - 30 мин. Этот случае наблюдается в ряд исследований [19-22]. Возникает вопрос, при указанной времени насколько составляет степень конверсии ($K_{кон.}$) ФГ с карбонатом натрия?

В связи с этим изучен химический состав продуктов конверсии суспензии с установлением степени конверсии ФГ с карбонатом натрия в течение 30 мин. Для сравнения был выбран диапазон концентраций 10-20% и норм карбоната натрия 100-110%.

В табл. 2 приведен состав продуктов конверсии ФГ с карбонатом натрия.

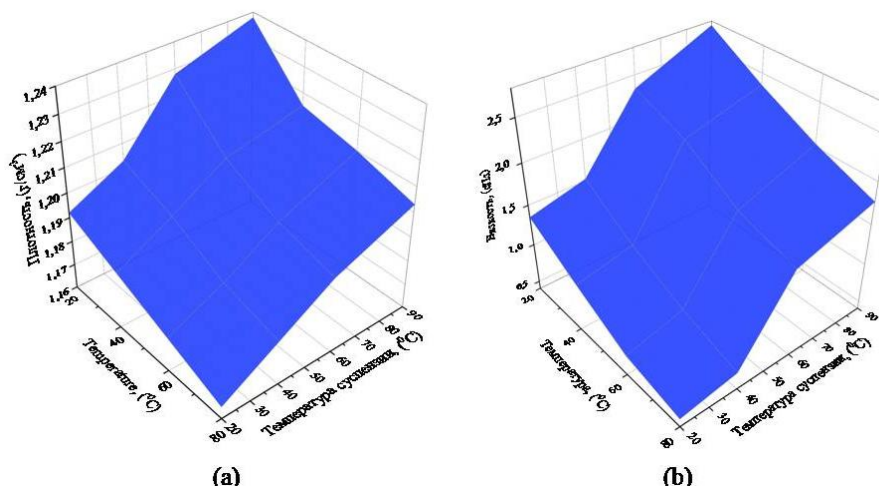


Рис. 5. Зависимость изменения плотности (а) и вязкости (б) от температуры сульфокarbonатной суспензии

Таблица 2

Изменение химического состава сульфокarbonатной суспензии и степени конверсии от нормы и концентрации карбоната натрия

Норма Na ₂ CO ₃ , %	Состав, %					Степень конверсии K _{кон.} , %
	H ₂ O	CaO	SO ₃	Na ₂ O	CO ₂	
Концентрация Na ₂ CO ₃ – 10%						
100	76.68	4.45	6.51	5.04	3.57	84.09
105	78.10	4.27	6.24	5.09	3.60	85.50
110	78.66	4.10	5.99	5.11	3.62	87.27
Концентрация Na ₂ CO ₃ – 15%						
100	68.68	6.26	9.14	7.08	5.01	90.35
105	69.31	6.01	8.78	7.16	5.06	91.51
110	69.88	5.79	8.46	7.21	5.11	92.62
Концентрация Na ₂ CO ₃ – 20%						
100	60.74	7.84	11.45	8.88	6.28	92.15
105	61.44	7.56	11.04	8.99	6.35	93.94
110	62.10	7.29	10.64	9.08	6.44	97.07

Из него видно, что увеличение нормы карбоната натрия с одной стороны приводят к увеличению содержания CaO и SO₃ в пульпе, а с другой стороны способствуют увеличению Na₂O и CO₂. Тогда как при одной и той же норме с увеличением концентрации карбоната натрия, наоборот содержания всех компонентов монотонно увеличиваются. Например, при концентрации карбоната натрия 10% увеличение нормы его от 100 до 110% приводит к снижению CaO и SO₃ в пределах 4,45-4,10 и 6,51-5,99%, но при этом содержание Na₂O и CO₂ увеличиваются в пределах 5,04-5,11 и 3,57-3,62%.

Факт, что увеличение нормы карбоната натрия способствует повышению концентрации Na₂O и CO₂ в сульфокarbonатной суспензии. Относительно высокие содержания наблюдаются при использовании концентрации карбоната натрия

20%, где CaO, SO₃, Na₂O и CO₂ колеблется 7,84-7,29; 11,45-10,64; 8,88-9,08 и 6,28-6,44%, соответственно. В данном случае, содержание этих компонентов в зависимости от нормы карбоната натрия увеличиваются в среднем 1,91 и 1,80 раза. При условии влияния нормы и концентрации карбоната натрия приводит изменению содержания воды от 78,66 до 60,74%.

Степень конверсии фосфогипса в зависимости от нормы и концентрации карбоната натрия колеблется в пределах 84,09 – 97,07%. Из результатов видно, что чем больше норма и концентрация карбоната натрия, тем выше степень конверсии CaSO₄. Результаты исследований реологических характеристик суспензии приведены в табл. 3 и 4.

Из таблиц видно, что при постоянной концентрации карбоната натрия с увеличением его нормы и температуры наблюдается снижение

плотности и вязкости. Например, при концентрации 10% и норме 100-110% карбоната натрия и повышении температуры от 20 до 80 °С значения плотности и вязкости снижаются от 1,2274 до 1,1119 г/см³ и от 2,35 до 0,41 сПз, соответственно.

Однако, такая закономерность противоречит по отношению концентрации карбоната натрия. Так, при концентрации 20% можно наблюдать следующие изменения: плотность варьируется в пределах от 1,3403 до 1,1622 г/см³ и вязкость от 3,07 до 1,32 сПз. При этом следует отметить, что плотность и вязкость изученных суспензий при 10% карбоната натрия меньше от 1,05 до 1,1 и от

1,31 до 3,21 раза по сравнению 20 %-ным карбонатом натрия.

В любом случае, показатели реологических характеристик вполне пригодны для перекачки сульфокarbonатных суспензий из одного аппарата другую. Это в свою очередь дает оценку технологичности суспензии продуктов конверсии ФГ карбонатом натрия.

Выведены эмпирические уравнения с использованием программы Excel 2019 и при этом установлен корреляционный коэффициент (R^2). Результаты графических изображений линейной и логарифмической функциями свидетельствуют, что R^2 варьируется между 0,95-0,99.

Таблица 3

Зависимость изменения плотности сульфокarbonатной суспензии от температуры, нормы и концентрации карбоната натрия

Норма Na ₂ CO ₃ , %	Плотность, г/см ³ при температуре, °С				Эмпирическое уравнение	R ²
	20	40	60	80		
При использовании 10%-ного раствора Na ₂ CO ₃						
100	1.2274	1.2159	1.2046	1.1936	$d=1,2386-6 \cdot 10^{-4} x$	0.9999
105	1.1879	1.1777	1.1636	1.1505	$d=1,2015-6 \cdot 10^{-4} x$	0.9959
110	1.1470	1.1354	1.1242	1.1119	$d=1,1588-6 \cdot 10^{-4} x$	0.9997
При использовании 15%-ного раствора Na ₂ CO ₃						
100	1.2511	1.2403	1.2312	1.2204	$d=1,2611-5 \cdot 10^{-4} x$	0.9989
105	1.2117	1.2009	1.1878	1.1769	$d=1,2237-6 \cdot 10^{-4} x$	0.9985
110	1.1892	1.1795	1.1687	1.1571	$d=1,2004-5 \cdot 10^{-4} x$	0.9984
При использовании 20%-ного раствора Na ₂ CO ₃						
100	1.3403	1.3274	1.3152	1.3028	$d=1,3523-6 \cdot 10^{-4} x$	0.9999
105	1.2522	1.2367	1.2185	1.2004	$d=1,2704-9 \cdot 10^{-4} x$	0.9986
110	1.2084	1.1921	1.1785	1.1622	$d=1,2234-8 \cdot 10^{-4} x$	0.9987

Таблица 4

Зависимость изменения вязкости от температуры, нормы и концентрации карбоната натрия

Норма Na ₂ CO ₃ , %	Вязкость, сПз при температуре, °С				Эмпирическое уравнение	R ²
	20	40	60	80		
При использовании 10%-ного раствора Na ₂ CO ₃						
100	2,35	1,62	1,32	1,26	$\Pi=4,7236-0,815\ln(x)$	0,9620
105	1,78	1,17	0,91	0,82	$\Pi=3,8629-0,711\ln(x)$	0,9765
110	1,21	0,72	0,51	0,41	$\Pi=2,9474-0,59\ln(x)$	0,9837
При использовании 15%-ного раствора Na ₂ CO ₃						
100	2,77	1,82	1,44	1,43	$\Pi=5,8372-1,052\ln(x)$	0,9562
105	2,38	1,55	1,15	1,01	$\Pi=5,375-1,016\ln(x)$	0,9808
110	1,99	1,28	0,87	0,59	$\Pi=5,0663-1,034\ln(x)$	0,9925
При использовании 20%-ного раствора Na ₂ CO ₃						
100	3,07	2,30	1,87	1,79	$\Pi=5,9281-0,968\ln(x)$	0,9758
105	2,72	2,08	1,65	1,57	$\Pi=5,2897-0,867\ln(x)$	0,9827
110	2,38	1,81	1,43	1,32	$\Pi=4,7141-0,786\ln(x)$	0,9899

ВЫВОДЫ

Проведены исследования по изменению реологических свойств (плотность и вязкость) сульфокarbonатной суспензий, полученной после

конверсии ФГ карбонатом натрия. Влияющими факторами явились температура (20-80 °С), концентрация (5-30%, нормы карбоната натрия (100-110%), продолжительность времени перемешива-

ния (15-120 мин), а также температура смеси компонентов (20-90 °С). На основе этих факторов были выявлены следующие основные моменты:

- найдено, что увеличение концентрации карбоната натрия способствует повышению плотности и вязкости сульфокarbonатной суспензии от 1,25 до 1,3 раза, а вязкость от 4,23 до 6 раза соответственно;
- установлено, что при постоянной температуре с увеличением времени взаимодействия между ФГ и карбоната натрия от 15 до 120 мин приводит к повышению плотности и вязкости сульфокarbonатной суспензии от 1,02 до 1,08 раза, а вязкость от 2,20 до 3,07 раза.
- выявлено, что увеличение температуры смеси суспензии конверсии способствует увеличению показателей плотности и вязкости в среднем от 1,04, а вязкость 1,02 раза;

CaO	SO ₃	Na ₂ O	CO ₂	H ₂ O
7.56	11.04	8.99	6.35	61.44

со степенью конверсии 93.94%.

Найденные реологические свойства свидетельствуют о текучести суспензии, что позволяют прогнозировать о приемлемости их перекачки в существующих устройствах без каких-либо ограничений.

- доказано, что увеличение нормы карбоната натрия при его постоянной концентрации (10-20%) значительно снижает плотность и вязкость;
- показано, что во всех изученных технологических параметрах температура снижает все показатели реологических свойств суспензии;
- определено, что степень конверсии ФГ в зависимости от концентрации, нормы карбоната натрия и температуры увеличивается в пределах 84.09-97.07%;

С технологической точки зрения оптимальным условием явились 20%-ный раствор и 105% - ная норма карбоната натрия, температура 80 °С, время 30 мин при постоянной скорости перемешивания мешалки - 250 об/мин. В данном случае сульфокarbonатная суспензия имеет состав (вес.%):

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. USGS, 2017. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p. DOI: 10.3133/70180197.
2. Ангелов А.И., Левин Б.В., Классен П.В. Горный журнал. 2003. № 4–5. С. 6–11.
3. Schorr M., Valdez B., Zlatev R., Stoytcheva M. Mineral Processing and Extractive Metallurgy (IMM) Transactions section C. 2010. V. 119. N 3. P. 125–129.
4. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. 2-е изд., - Л.: Химия, 1981. 224 с.
5. Litvinova T., Oleynik I., Lutskiy D. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2020. V. 15. N 23. P. 2919–2924.
6. Parreira A.B., Kobayashi A.R.K. Jr O.B. J. Environ. Eng. 2003. V. 129. P. 956–960: DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:10(956).
7. Yang J., Liu W., Zhang L., Xiao B. Construction and Building Materials. 2009. V. 23. P. 687–693: DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011.
8. El-Didamony H., Ali M.M., Awwad N.S., Fawzy M.M., Attallah M.F. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. V. 291. N 3. P. 907–914. DOI: 10.1007/s10967-011-1547-3.
9. Hammam-Nasri I., Horchani-Naifer K., Férid M., Barca D. J. Mineng. 2019. V. 132. P. 169–174. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.12.013.
10. Wang J., Dong F., Wang Z., Yang F., Du M., Fu K., Wang Z. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. N 5. P. 975–983. DOI: 10.37190/ppmp/127854.

REFERENCES

1. USGS, 2017. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p. DOI: 10.3133/70180197.
2. Angelov A.I., Levin B.V., Klassen P.V. World production and consumption of phosphate raw materials. *Mining magazine*. 2003. N 4–5. P. 6–11 (in Russian).
3. Schorr M., Valdez B., Zlatev R., Stoytcheva M. Mineral Processing and Extractive Metallurgy (IMM) Transactions section C. 2010. V. 119. N 3. P. 125–129.
4. Kopylev B. A. Technology of extraction phosphoric acid. 2nd ed., L.: Chemistry, 1981. 224 p (in Russian).
5. Litvinova T., Oleynik I., Lutskiy D. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2020. V. 15. N 23. P. 2919–2924.
6. Parreira A.B., Kobayashi A.R.K. Jr O.B. J. Environ. Eng. 2003. V. 129. P. 956–960: DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:10(956).
7. Yang J., Liu W., Zhang L., Xiao B. Construction and Building Materials. 2009. V. 23. P. 687–693: DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011.
8. El-Didamony H., Ali M.M., Awwad N.S., Fawzy M.M., Attallah M.F. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. V. 291. N 3. P. 907–914. DOI: 10.1007/s10967-011-1547-3.
9. Hammam-Nasri I., Horchani-Naifer K., Férid M., Barca D. J. Mineng. 2019. V. 132. P. 169–174. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.12.013.

11. Hilton Julian. Phosphogypsum (PG): Uses and Current Handling Practices Worldwide, Proceedings of the 25th Annual Lakeland Regional Phosphate Conference. October 13-14, 2010. London UK.
12. Gennari R.F., Garcia I., Medina N.H., Silveira M.A.G. International Nuclear Atlantic Conference. Brazil. October 24–28, 2011. P. 9.
13. Mbhele N.R., Van der Merwe W., Maree J.P., Theron D. Recovery of Sulphur from Waste Gypsum. In: Abstracts of the International Mine Water Conference. October 19-23, 2009. P. 622–630.
14. Silva L.F.O., Oliveira M.L.S., Crissien T.J., Santosh M., Bolivar J., Shao L., Dotto G.L., L., Gasparotto J., Schindler M. Chemosphere. 2022 Jan; 286(Pt 1). 131513. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131513.
15. Al-Hwaiti M.S., Al-Khashman O.A., Al-Shaweesh M., Almohtasib A.H. International Journal of Current Research. 2019. V. 11. N 04. P. 3258–3262. DOI: 10.24941/ijcr.35160.04.2019.
16. Vlasjan S.V., Voloshin N.D., Shestozub A.B. Chemical Technology. 2014. M. 2. N 6. P. 58–62. DOI: 10.5755/j01.ct.64.2.6024.
17. Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 87–93. DOI: 10.6060/tcct.20176010.5571.
18. Шабельская Н.П., Подковырина Ю.С., Скорынина А.А., Васильева Е.А., Яковенко Е.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 46–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6235.
19. Колокольников В. А., Шатов А.А. Химия в интересах устойчивого развития. 2008. 16. С. 409–413.
20. Mulopoi J., Ikhu-Omoregbe D. J. Chem. Eng. & Process. Technol. 2012. V. 3. N 2. P. 2–6. DOI: 10.4172/2157-7048.1000129.
21. Ennaciri Y., Bettach M., Cherrat A., Zegzouti A. J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. N 6. P. 1925–1933.
22. Abdel Wahab S.M., Gado H.S., Taha M.H., and Roshdy O.E. J. Bas. & Environ. Sci. 2017. N 4. P. 339–350.
23. Trendafelov D., Christov Ch., Balarew Ch., Karapetkova A. Collect. Czech. Chem. Commun. 1995. V. 60. P. 2107–2111.
24. Намазов Ш.С., Садыков Б.С., Волинскова Н.В., Сейтмазаров А.Р., Исаев Р.Д., Беглов Б.М. Химическая промышленность. 2014. Т. 91. Вып. 5. С. 225–236.
25. Постановление президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы». Собрание законодательства Республики Узбекистан. –Ташкент, 2017 г. № 35. С. 921. <https://lex.uz/docs/3323989>.
26. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. 218 с.
27. Dalal M. A Textbook of Physical Chemistry. January 2018. V. 1. 432.
28. Kournopoulos S., Simões S.M., Ravipati S., Haslam A.J., Jackson G., Economou I.G., Galindo A. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 126. P. 9821–9839. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03915.
29. Кекин П.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. Вып 5. (154). С. 111–113.
10. Wang J., Dong F., Wang Z., Yang F., Du M., Fu K., Wang Z. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. N 5. P. 975–983. DOI: 10.37190/ppmp/127854.
11. Hilton Julian. Phosphogypsum (PG): Uses and Current Handling Practices Worldwide, Proceedings of the 25th Annual Lakeland Regional Phosphate Conference. October 13-14, 2010. London UK.
12. Gennari R.F., Garcia I., Medina N.H., Silveira M.A.G. International Nuclear Atlantic Conference. Brazil. October 24–28, 2011. P. 9.
13. Mbhele N.R., Van der Merwe W., Maree J.P., Theron D. Recovery of Sulphur from Waste Gypsum. In: Abstracts of the International Mine Water Conference. October 19-23, 2009. P. 622–630.
14. Silva L.F.O., Oliveira M.L.S., Crissien T.J., Santosh M., Bolivar J., Shao L., Dotto G.L., L., Gasparotto J., Schindler M. Chemosphere. 2022 Jan; 286(Pt 1). 131513. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131513.
15. Al-Hwaiti M.S., Al-Khashman O.A., Al-Shaweesh M., Almohtasib A.H. International Journal of Current Research. 2019. V. 11. N 04. P. 3258–3262. DOI: 10.24941/ijcr.35160.04.2019.
16. Vlasjan S.V., Voloshin N.D., Shestozub A.B. Chemical Technology. 2014. M. 2. N 6. P. 58–62. DOI: 10.5755/j01.ct.64.2.6024.
17. Artamonov A.V., Smirnova D.N., Smirnov N.N., Ilyin A.P. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2017. V. 60. N 10. P. 87–93 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20176010.5571.
18. Shabelskaya N. P., Podkovyrina Y.S., Skorynina A.A., Vasilyeva E.A., Yakovenko E.A. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 10. P. 46–52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6235.
19. Kolokolnikov V.A., Shatov A.A. Chemistry for sustainable development. 2008. 16. P. 409–413 (in Russian).
20. Mulopoi J., Ikhu-Omoregbe D. J. Chem. Eng. & Process. Technol. 2012. V. 3. N 2. P. 2–6. DOI: 10.4172/2157-7048.1000129.
21. Ennaciri Y., Bettach M., Cherrat A., Zegzouti A. J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. N 6. P. 1925–1933.
22. Abdel Wahab S.M., Gado H.S., Taha M.H., and Roshdy O.E. J. Bas. & Environ. Sci. 2017. N 4. P. 339–350.
23. Trendafelov D., Christov Ch., Balarew Ch., Karapetkova A. Collect. Czech. Chem. Commun. 1995. V. 60. P. 2107–2111.
24. Namazov Sh.S., Sadykov B.S., Volynskova N.V., Seitmazarov A.R., Isaev R.D., Beglov B.M. Chemical industry. St. Petersburg. 2014. V. 91. N. 5. P. 225–236 (in Russian).
25. Decree of the President of the Republic of Uzbekistan No. PP-3236 dated August 23, 2017 “On the program for the development of the chemical industry for 2017-2021”. Collection of legislation of the Republic of Uzbekistan. Tashkent. 2017. N 35. P. 921. <https://lex.uz/docs/3323989> (in Russian).
26. Vinnik M.M., Erbanova L.N., Zaitsev P.M. at all. Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, fodder phosphates. – M.: Chemistry, 1975. 218 p. (in Russian).
27. Dalal M. A Textbook of Physical Chemistry. January 2018. V. 1. 432.
28. Kournopoulos S., Simões S.M., Ravipati S., Haslam A.J., Jackson G., Economou I.G., Galindo A. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 126. P. 9821–9839. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03915.
29. Kekin P.A., Pochitalkina I.A., Petropavlovsky I.A. Advances in chemistry and chemical technology. 2014. V. 28. N 5 (154). P. 111–113 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 30.06.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 09.10.2023