

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТОПОХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ДИГИДРАТ В ГРАНУЛАХ

Л. П. Фирсова

(кафедра радиохимии, e-mail : YAS@radio.chem.MSU.ru )

**Экспериментально изучено влияние сульфатов меди, кобальта, молибдата аммония и некоторых других примесей на кинетику топохимического перехода полугидрата сульфата кальция в дигидрат в гранулах, а также на размеры и прочностные свойства гранул. Показано, что серная и азотная кислоты ускоряют топохимическое превращение полугидрата. В присутствии исследованных солей топохимический переход напротив замедляется.**

В ранее опубликованных работах [1–3] были рассмотрены процессы формирования осадков гидратов сульфата кальция в жидких средах в присутствии примесей; отмечено, что примеси могут менять границы устойчивости фаз полугидрата и дигидрата. Влияние примесей на процессы топохимического перехода в гранулах полугидрата сульфата кальция в  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  было зафиксировано в [4]. Установлено, что в присутствии примесей наряду с изменением степени фазового перехода полугидрата в дигидрат меняются параметры процесса гранулирования полугидрата и свойства гранул, в том числе их размеры и прочность. Эти наблюдения существенны для разработки методов получения гранулированных удобрений на основе утилизируемых промышленных отходов сульфатов кальция, образующихся при производстве фосфорной кислоты [5–6]. Для оптимизации методов утилизации таких отходов представляет интерес не только выяснение механизмов влияния примесей на физико-химические процессы в гранулируемых материалах, но и анализ характера зависимостей, а также определение параметров, количественно характеризующих степень влияния.

### Экспериментальная часть

Гранулированию подвергали порошок полугидрата сульфата кальция (фосфогипс) Воскресенского завода минеральных удобрений, предварительно отмытый сначала насыщенным раствором сульфата кальция, затем несколькими порциями ацетона для удаления гигроскопической воды и предотвращения перехода  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  в дигидрат. Отмытый фосфогипс был высушен на воздухе, содержание воды в нем ( $6,8 \pm 0,3\%$ ) близко к теоретическому для полугидрата ( $6,2\%$ ). Полученный воздушно сухой

порошок с порозностью 65,1%, согласно данным ситового анализа и микроскопических исследований, состоял из гексагональных призм длиной от 1 до 30 мкм, собранных в друзы размером от 10 до 300 мкм. В ряде экспериментов из порошка рассеиванием через нейлоновые сита выделяли фракции определенных размеров.

Непосредственно перед гранулированием порошок  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  увлажняли водным раствором, содержащим заданное количество исследуемой примеси. В качестве примесей использовали соли биологически активных, необходимых растениям микроэлементов (молибдат аммония, сульфаты кобальта и меди), кислоты (серную, ортофосфорную, азотную). Отношение между жидкой и твердой фазами варьировали в пределах 25–40 мас.%. Из результатов опытов следовало, что минимально необходимое содержание растворов в гранулируемой шихте составляет  $27,6 \pm 0,5$  мас.% и в пределах указанной погрешности не зависит от использованных примесей в увлажняющих растворах. При влажности шихты более 35 мас.% вместо сферических гранул при окатывании могли образовываться крупные, неправильной формы комки. Интервал влажности гранулируемой шихты 27–35 мас.% был выбран оптимальным.

Порошок и раствор смешивали в течение 30–60 с, после чего смесь переносили в тарельчатый гранулятор и окатывали 2–30 мин. Образовавшиеся непрочные гранулы осторожно переносили во влажную атмосферу эксикатора для “дозревания”, т.е. для набора гранулами прочности. В некоторых сериях опытов через 2–4 ч частично упрочненные гранулы из эксикатора переносили в емкости с раствором, идентичным по составу смачивающему. Время дозревания до максимально возможной прочности в зависимости от условий составляло  $\cong 30$  ч.

В процессе окатывания и дозревания отбирали порции гранул для анализа. В отмытых ацетоном и подсушенных гранулах термогравиметрически определяли содержание кристаллизационной воды ( $W_{кр}$ , %). Из данных гравиметрических анализов рассчитывали степени ( $\delta$ , %) фазового перехода  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$  в дигидрат. Для гранулята заданного размера и времени дозревания определяли прочность по усилию ( $P$ ,  $кг/см^2$ ), необходимому для разрушения гранул на экстензометре. Проводили по 15–20 параллельных экстензиметрических измерений. Кроме того, для достаточно прочных, обсушенных фильтровальной бумагой порций окатышей проводили микроскопическое исследование после их секционирования, а также ситовой анализ с целью определения средних диаметров гранул ( $d_t$ , мм) и характера их распределения по размерам.

Согласно работам [4, 7, 8], на ранней стадии окатывания ( $t < 8$  мин) увеличение размера гранул из  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$  описывается уравнением:

$$d_t = d_0 \exp(v \cdot t) \quad (1)$$

или

$$\{\ln(d_t/d_0)\}/t = v, \quad (2)$$

где  $d_t$  – средний размер при  $W$  – влажности шихты ( $W > W_{мин}$ ) для времени окатывания  $t$ ,  $d_0$  – средний размер исходных друз в порошке фосфогипса до гранулирования,  $v$  ( $с^{-1}$ ) – частота адгезионного слипания протогранул или частиц гранулируемого порошка. Экспериментальные результаты соответствуют прогнозируемой уравнением (2) линейной зависимости  $\ln(d_t/d_0)$  от  $t$  (рис. 1, 2), причем тангенсы угла наклона прямых ( $\text{tg } \alpha_i$ ) соответствуют  $v_i$  ( $i$  – индекс, соответствующий составу смачивающе-

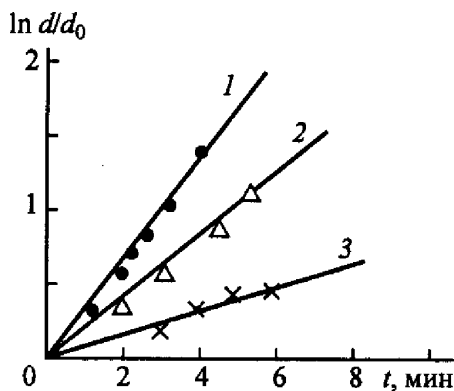


Рис. 1. Зависимость  $\ln(d_t/d_0)$  от  $t$  при различной влажности шихты ( $W$ , %), смоченной раствором молибденовокислого аммония: 1 – 33, 2 – 31, 3 – 28

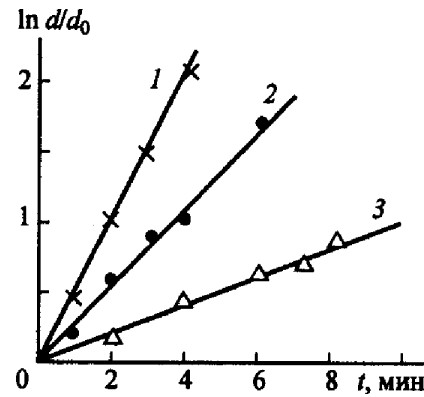


Рис. 2. Зависимость  $\ln(d_t/d_0)$  от  $t$  при различном составе смачивающего раствора: 1 – 1,0%  $HNO_3$ ; 2 – 2%  $CuSO_4$ ; 3 – 3%  $CoSO_4$  ( $W = 30\%$ )

го раствора). Рассчитанные из экспериментальных данных величины  $v$  для раствора молибдата аммония и других примесей приведены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что величины  $v$  зависят от ряда параметров гранулируемой смеси: состава смачивающего раствора, влажности шихты ( $W$ , %) и от размера частиц исходного порошка ( $d_0$ , мкм). Учитывая, что величины  $W_{мин}$  (минимальное содержание жидкой фазы в шихте, необходимое для гранулирования) согласно полученным результатам практически не зависят от

Величины  $v$  в зависимости от состава смачивающего раствора, влажности шихты ( $W$ ) и размера частиц порошка ( $d_0$ )

$W$ (%)	$d_0$ (мкм)	Примесь в растворе	$v$ ( $с^{-1}$ )
33	10–300	$H_2SO_4$ (0,5%)	$0,51 \pm 0,08$
30	10–300	$CoSO_4$ (2,0%)	$0,28 \pm 0,07$
29	165–300	$CoSO_4$ (2,0%)	$0,11 \pm 0,09$
33	10–300	$(NH_4)_2MoO_4$ (1,5%)	$0,35 \pm 0,7$
31	10–300	$(NH_4)_2MoO_4$ (1,5%)	$0,21 \pm 0,07$
28	10–300	$(NH_4)_2MoO_4$ (1,5%)	$0,09 \pm 0,08$
30	10–300	$HNO_3$ (1,0%)	$0,37 \pm 0,08$

состава раствора, вместо зависимости от доли раствора в шихте или ее влажности  $W$  можно рассматривать  $v$  зависящей от  $(W - W_{\text{мин}})$ . Для более детального анализа зависимости частоты адгезионного слипания частиц при гранулировании от экспериментально выявленных факторов можно принять в соответствии с [7, 8], что  $v = m(W - W_{\text{мин}})^n$ , где  $m$ ,  $n$  – эмпирические постоянные, не зависящие от влажности шихты, предположительно учитывающие свойства твердой фазы ( $m$ ), например размеры частиц порошка, и жидкой фазы ( $n$ ), параметры поверхностного натяжения. Тогда из (2) следует, что при одинаковых по составу увлажнителях и равной влажности шихты ( $W_2 = W_1$ ), в случае различных твердых фаз, когда  $m_1 \neq m_2$ , но  $n_1 = n_2$ :

$$v_1/v_2 = m_1/m_2. \quad (3)$$

При окатывании одинаковой твердой фазы (например, порошка фосфогипса с частицами близкого размера или одинаковыми распределениями частиц по диаметру) при  $m_1 = m_2$ , но с двумя разными по составу увлажнителями и при равных  $W_2 = W_1 = W$  или  $W_{\text{мин},1} = W_{\text{мин},2} = W_{\text{мин}}$ :

$$\lg(v_1/v_2) = (n_1 - n_2) \lg(W - W_{\text{мин}}). \quad (4)$$

При одинаковых по составу увлажнителях, но различных влажностях, когда  $n_1 = n_2$  (природа примесей в жидкой фазе и их концентрации идентичны), а также  $m_1 = m_2$ ,  $W_{\text{мин},1} = W_{\text{мин},2}$ , но  $W_1$  и  $W_2$  различны ( $W_2 \neq W_1$ ):

$$\lg(v_1/v_2) = n \lg[(W_1 - W_{\text{мин}})/(W_2 - W_{\text{мин}})]. \quad (5)$$

Выражения (3)–(5) могут быть использованы для оценки величин  $n$  или  $m$ , а также для проверки гипотез о роли различных механизмов формирования гранул и гранулометрического распределения.

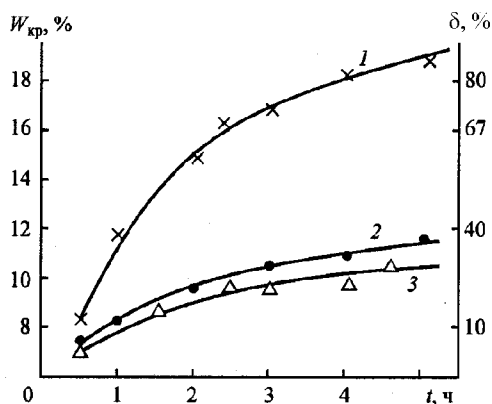


Рис. 3. Изменение содержания кристаллизационной воды при гранулировании и дозревании гранул сульфата кальция: 1 – 5%  $H_2SO_4$ ; 2 – 3,5%  $CuSO_4$ ; 3 – 5%  $CoSO_4$

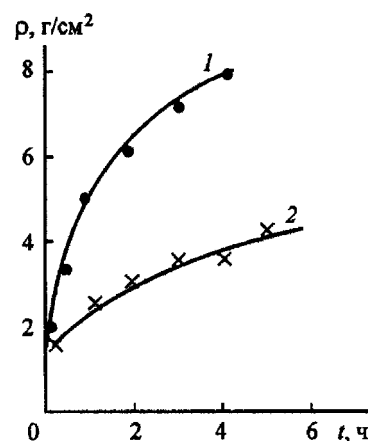


Рис. 4. Изменение прочности гранул в процессе дозревания: 1 – 3,5%  $H_2SO_4$ ; 2 – 2,5%  $(NH_4)_2MoO_4$

Экспериментальные данные, представленные в таблице, соответствуют по условиям окатывания и составу шихты уравнению (5), следовательно, из них можно оценить:

$$n = \lg(v_1/v_2) / \lg[(W_1 - W_{\text{мин}})/(W_2 - W_{\text{мин}})]. \quad (6)$$

Из данных таблицы согласно (6) в результате обработки каждой пары экспериментальных серий с разными значениями степени увлажнения в случае раствора с 1,5% молибденовокислого аммония были рассчитаны значения коэффициентов  $n$ . Так, при  $W_{\text{мин}} = 27\%$  для  $W_1 = 33\%$ ,  $W_2 = 31\%$   $n = 1,27$ ; для  $W_1 = 33\%$ ,  $W_2 = 28\%$   $n = 0,76$ ; для  $W_1 = 31\%$ ,  $W_2 = 28\%$   $n = 0,61$ . Необходимо отметить зависимость рассчитываемых величин  $n$  от значений  $W_2$ . Тенденция изменения значений  $n$  при переходе от более высоких значений ( $W_2 = 31\%$ ) к почти минимальным ( $W_2 = 28\%$ ) может быть связана с различием механизмов и сил сцепления мелких частиц порошка между собой или с протогранулой при разных степенях увлажнения шихты.

Таким образом, предполагаемая зависимость  $v = m(W - W_{\text{мин}})^n$  может быть справедлива в узких пределах увлажненности, где превалирует один из механизмов образования гранул.

Влияние примесей и влажности прослеживалось также при изучении кинетики топохимического превращения в гранулах полугидрата сульфата кальция в дигидрат (рис. 3). Экспериментальное определение доли кристаллизационной воды в веществе гранул показало, что максимальные степени фазового превращения характерны в случае растворов серной кислоты, заметно меньше они в присутствии сульфатов кобальта и меди. Аналогичная картина влияния примесей наблюдалась при изучении кинетики

тики набора прочности гранулами (рис. 4). Влияние примесей сульфатов меди и кобальта проявлялось в замедлении процесса упрочнения и снижении максимальной прочности, определяемой из величин усилий одноостного сжатия гранул, приводящих к их разрушению.

Сопоставление полученных данных с известными в литературе [1, 2, 9] результатами, в том числе исследование процессов формирования осадков сульфатов кальция и влияния на них РЗЭ позволяет предположить, что при топохимическом переходе полугидрата в дигидрат кристаллы последнего зарождаются на поверхности удлиненных гексагональных призм полугидрата. Эти процессы могут проходить в порах гранул, заполненных раствором сульфата кальция, содержащим различные примеси. Далее кристаллы дигидрата растут по границе твердых фаз, от поверхности к центру исходных кристаллов, сохраняя их моноклинную сингонию. Кроме того, согласно данным микроскопических исследований, кристаллы дигидрата от центров зарождения на поверхности кристаллов полугидрата могут расти и в направлении свободного порового пространства. При этом за счет кристаллизации дигидрата образуются мостики между кристаллами полугидрата. Достигая в объеме поры поверхности

другого кристалла полугидрата, увеличивающийся кристалл дигидрата далее может расти по топохимическому механизму, прорастая в кристалл полугидрата. Процессы кристаллизации и фазового перехода обеспечивают образование из проросших друг в друга кристаллов и мостиков в гранулах жесткого каркаса, обладающего достаточной прочностью. Если же на поверхности кристаллов сорбируются катионы примесей, то в растущем кристалле дигидрата образуются дефекты, которые при углублении границ фазового перехода не зарастают. Наличие таких дефектов приводит к замедлению роста кристаллов дигидрата и уменьшению их длины, ослаблению прочности каркаса. Изменение структуры каркаса в данной работе было отмечено визуально при микроскопическом изучении секционированных гранул, содержащих и не содержащих примеси. Таким образом, появление примесных катионов может обусловить снижение прочности гранул, что согласуется с наблюдениями [9], согласно которым скорость движения фронта топохимического превращения в случае совершенных кристаллов выше, чем у дефектных. Этот эффект объясняет наблюдающееся в присутствии примесей уменьшение скорости и степени фазового перехода, а также уменьшение скорости упрочнения гранул.

Автор благодарит за помощь в работе инженера А.А. Голубева и лаборантку Э.А. Голубову.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердоносова Д.Г., Бурлакова Е.В., Ясенкова М.А., Иванов Л.Н., Мелихов И.В. // ЖПХ. 1989. **62**. С. 245.
2. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Фадеев В.В., Бурлакова Е.В. // ЖПХ 1991. **64**. С. 334.
3. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Бурлакова Е.В., Фадеев В.В. // Радиохимия. 1990. **32**. С. 44.
4. Фирсова Л.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. С. 352.
5. Фирсова Л.П. Способ получения гранулированного комплексного удобрения АС СССР № 1724655. 1989// Б.И. 1992. № 13.
6. Фирсова Л.П., Мелихов И.В., Голубев А.А. Способ получения гранулированного удобрения. АС СССР № 1724654. 1989 // Б.И. 1992. № 13.
7. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. М., 1990.
8. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М., 1991.
9. Melikhov I.V., Rudin V.N., Vorob'eva L.J. // Mendeleev Comm. 1991. **1**. P. 33.

Поступила в редакцию 18.03.03

## THE DOPANDS IMPACT ON THE TOPOCHEMICAL PHASE TRANSFORMATION OF CALCIUM SULPHATE HALF-HYDRATE TO DIHYDRATE IN GRANULS

L.P. Firsova

(Division of Radiochemistry)

**It was studied experimentally copper, cobalt, molybdenum salts and other dopands influences on the topochemical phase transformation of calcium sulphate half-hydrate to dihydrate in granuls. It was demonstrated that the acids ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) accelerate the rate of topochemical transformation, the salts  $CuSO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $(NH_4)_2MoO_4$  slow down the rate of topochemical transformation on the contrary.**