

УДК 541.123:546.661:661.842.532

ЗАМЕДЛЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДОБАВОК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (Co, Cu, Mo) ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ФОСФОГИПСА

Л.П. Фирсова

(кафедра радиохимии; e-mail: YAS@radio.chem.msu.ru)

Экспериментально исследовано выщелачивание солей биологически активных микроэлементов (меди, кобальта, молибдена) из гранул фосфогипса, обогащенного или не обогащенного мочевиной. Показано, что из гранул, содержащих мочевины, микроэлементы выщелачиваются медленнее; гранулы с мочевиной отличаются также меньшей пористостью и большей прочностью.

Ранее [1] было высказано предположение, что в присутствии мочевины в гранулах, получаемых окатыванием влажного фосфогипса, возможно изменение основного направления топохимического превращения исходного полугидрата сульфата кальция [2, 3]. Возможно, что изменение в процессах фазового превращения полугидрата сульфата кальция, выявленное рентгенофазовым анализом [1], обуславливает изменения свойств получаемых гранул. После сушки гранулы становятся более прочными по отношению к механическому воздействию, в том числе по отношению к сжатию. Эти свойства особенно полезны при их хранении, транспортировке и последующем использовании в качестве комплексных удобрений [4, 5].

Цель настоящей работы состояла в изучении выщелачивания из гранул на основе фосфогипса солей биологически активных элементов (меди, кобальта, молибдена), а также в изучении зависимости выщелачиваемости этих элементов от присутствия в составе исходной гранулируемой смеси мочевины или ее фосфата.

Экспериментальная часть

Для приготовления гранул на основе полугидрата сульфата кальция использовали порошок фосфогипса, являющегося промышленным отходом сернокислотного производства фосфорной кислоты. Воздушно-сухой $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ содержал (мас.%, в пересчете на ангидрид): $6,6 \pm 0,3\%$ H_2O и $39 \pm 1\%$ CaO ; $56 \pm 1\%$ SO_3 , $1,0 \pm 0,5\%$ P_2O_5 , а также 0,5-0,6 мас.% оксидов редкоземельных элементов и менее 0,01 мас.% меди, кобальта или молибдена. Насыпной вес порошка составлял $0,97 \pm 0,3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Для гранулирования порошок смачивали специальными водными растворами, в состав которых входили

(до 8 мас.%) сульфаты меди, кобальта или молибдат аммония. В некоторые из смачивающих растворов добавляли мочевины (до 60 мас.%) или смесь мочевины и ортофосфорной кислоты, в которой образуется фосфат мочевины $m\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_3\text{PO}_4$, например $3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ [6, 7]. Оптимальное соотношение увлажняющего раствора и твердой фазы, позволявшее получать при окатывании шихты в грануляторе максимальную долю гранул с диаметрами в интервале 2–6 мм, подбирали опытным путем. Влажную шихту окатывали несколько минут при скорости вращения тарелки гранулятора 50-80 об·мин⁻¹. Полученные гранулы сушили на воздухе при комнатной температуре. При этом гранулы с мочевиной в течение суток приобретали значительную прочность (θ), выдерживая без разрушения одноосное сжатие порядка 20 кг·см⁻². В аналогичных условиях сушки гранулы без мочевины оставались непрочными ($\theta \approx 8 \pm 2 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$). Гранулы без мочевины для упрочнения предварительно выдерживали в течение нескольких часов во влажной атмосфере эксикатора, где полугидрат сульфата кальция превращался в дигидрат, и только после этого сушили на воздухе для удаления гигроскопической влаги. Но и при такой последовательной обработке они не получали прочность, равную прочности гранул с мочевиной. Прочность гранул без мочевины не достигала 20 кг·см⁻² (при одноосном сжатии) и сильно зависела от концентрации солей биоактивных элементов, вводимых в увлажняющие растворы [8, 9]. Чем выше было содержание солей меди, кобальта или молибдена, тем менее прочными были гранулы без мочевины.

Изучение выщелачивания примесей биоактивных элементов из обогащенных гранул после их упрочнения и сушки проводили в статических и динамических

ких условиях при температуре $19 \pm 2^\circ\text{C}$. Опыты по выщелачиванию проводили с гранулами диаметром 2–6 мм. Для выщелачивания микродобавок в динамических условиях навеску гранул с диаметром в пределах 2–3 мм вносили в стеклянные колонки с внутренним диаметром 10 мм, уплотняли гранулы постукиванием, измеряли высоту слоя гранул и рассчитывали объем слоя ($V_{\text{гр}}$). На выходе из колонок помещали фильтр-сито (Швейцария) с размером ячеек 14 мкм. Через колонку, заполненную гранулами, с помощью микронасоса “UNIPAN-335A” (Польша), пропускали бидистиллят воды (до 30 объемов слоя гранул). Собранные на фильтре осадки после сушки взвешивали. Водные растворы дополнительно пропускали через плотный бумажный фильтр.

Для изучения выщелачивания биоактивных микроэлементов из обогащенных гранул в статических условиях использовали гранулы с диаметром 4–5 мм. Навески гранул в стеклянных сосудах заливали бидистиллятом воды ($t/ж = 1/5$). В контакте с водой гранулы находились ~ 48 ч, затем жидкость отфильтровывали.

В фильтрах, полученных в статических и динамических экспериментах, спектрофотометрическим методом определяли содержание меди, кобальта или молибдена [10]. Молибден и кобальт определяли в виде их окрашенных роданидов, медь – в виде аммиачного комплекса. Для измерения и сопоставления оптической плотности исследуемых и стандартных окрашенных растворов использовали фотоэлектричес-

кий колориметр “KF-77” (Польша) или “ФЭК-56 М” (СССР).

Полученные данные по содержанию в фильтрах выщелоченных микроэлементов позволили рассчитать степень их извлечения (δ) из твердой фазы:

$$\delta = m_{\text{ж}}/m_{0\text{T}} = (C_{\text{ж}} - C_{0\text{ж}})V/pC_{0\text{T}} \cong C_{\text{ж}}V/pC_{0\text{T}}$$

где $m_{0\text{T}} = pC_{0\text{T}}$ – начальная масса микроэлемента в навеске (p) гранул при его начальном удельном содержании $C_{0\text{T}}$, $m_{\text{ж}} = (C_{\text{ж}} - C_{0\text{ж}})V$ – масса выщелоченного микроэлемента в объеме бидистиллята V с начальной концентрацией микроэлемента $C_{0\text{ж}}$ и концентрацией $C_{\text{ж}}$, установленной в результате выщелачивания. В расчетах учитывали, что начальные концентрации определяемых элементов в использованной дистиллированной воде ($C_{0\text{ж}}$) можно было принять равными нулю. Величины $C_{0\text{T}}$ рассчитывали в соответствии с концентрациями биоактивных элементов в увлажняющих растворах и соотношением ж/т во влажной гранулируемой шихте.

Результаты эксперимента по степени извлечения меди, кобальта и молибдена из обогащенных ими гранул представлены в табл. 1. Из полученных данных следует, что в случае гранул, содержащих мочевины, найденная степень извлечения меди, кобальта и молибдена в статических и динамических условиях меньше, чем в случае гранул, не содержащих мочевины. Полученные результаты коррелируют с данными, приведенными в табл. 2, где представлены результаты определения весовой доли порошка с размерами час-

Т а б л и ц а 1

Степени извлечения меди, кобальта, молибдена из гранул различного состава ($V_{\text{воды}} = 30 V_{\text{гр}}$)

Добавки к $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	Степень выщелачивания (δ)		
	меди	кобальта	молибдена
CuSO_4	$0,76 \pm 0,29$	—	—
CuSO_4 +фосфат мочевины	$0,65 \pm 0,21$	—	—
CoSO_4	—	$0,75 \pm 0,35$	—
CoSO_4 + мочевины	—	$0,69 \pm 0,31$	—
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	—	—	$0,77 \pm 0,38$
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ + фосфат мочевины	—	—	$0,54 \pm 0,27$

Т а б л и ц а 2

Параметры прочности на сжатие (θ) и водоустойчивости гранул ($P_{\text{пор}}/P_{\text{гр}}$) различного состава

Добавки к $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	θ , кг·см ⁻²	$P_{\text{пор}}/P_{\text{гр}}$, %
CuSO_4	–	0,27±0,14
CuSO_4 +фосфат мочевины	–	0,19±0,09
CoSO_4	–	0,22±0,12
CoSO_4 +фосфат мочевины	–	0,17±0,08
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	10±1	0,29±0,07
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ +мочевина	21±3	0,14±0,06

тиц больше 14 мкм ($P_{\text{пор}}/P_{\text{гр}}$, в % от исходного веса гранул), вынесенного на фильтр потоком воды в экспериментах по выщелачиванию в динамическом режиме. Соответствующие величины приведены как характеризующие водоустойчивость кристаллического каркаса гранул. Как видно из табл. 2, найденные весовые доли разрушенных в потоке воды гранул с мочевиной меньше, чем у гранул без мочевины. Аналогичная зависимость от содержания мочевины ранее [1] наблюдалась при измерении механической прочности (на одноосное сжатие) гранул, получаемых на основе фосфогипса.

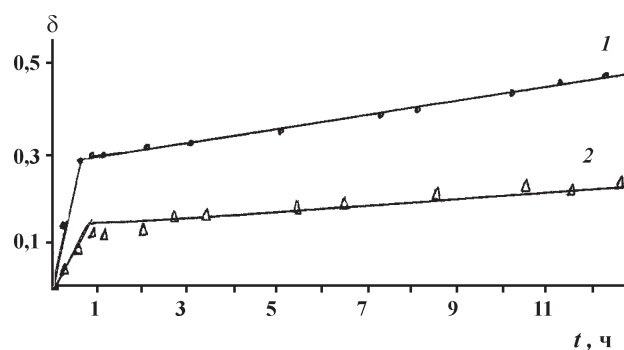
Из данных, представленных на рисунке, следует, что кривые выщелачивания примесных микроэлементов имеют не менее двух различных участков. Наклоны на начальных и последующих участках этих кривых заметно отличаются. По-видимому, выщелачивание микрокомпонентов из гранул на основе фосфогипса контролируется не одним, а несколькими механизмами. Это соответствует представлениям, изложенным в [3], согласно которым в момент образования протогранул или гранул (в режиме окатывания влажной шихты) микрокомпоненты распределяются между кристаллическим каркасом и поровой жидкостью. При этом примеси могут концентрироваться в адсорбционном слое на границе раствор-кристалл. При образовании протогранул места контактов между отдельными соприкасающимися кристаллами обволакиваются водными “манжетами”, дополнительно стягивающими отдельные кристаллы в агрегаты капиллярными силами. Такие агрегаты устойчивы и растут за счет присоединения к ним новых кристаллов; зазоры между кристаллами заполняются поровым раство-

ром. Так образуются обводненные протогранулы. В системе обводненных протогранул микропримеси распределяются между окклюдируемым раствором и кристаллическим каркасом, попадая в состав твердой фазы в результате процессов адсорбции и сокристаллизации в адсорбционно-кинетическом режиме с коэффициентом захвата примеси

$$K_{\text{захв}} = K_S + (K_{SU} - K_S)\exp(-k_S \cdot x \cdot g^{-1}) + (K_L - K_{SU})\exp(-k_{SU} \cdot x \cdot g^{-1}),$$

где K_p , k_i – равновесные и кинетические характеристики перехода примесей: в приповерхностный слой кристаллов (K_{SU} , k_{SU}) и жидкости (K_L) или в объем твердой фазы (K_S , k_S), x – толщина адсорбированного монослоя на поверхности кристаллов, g – скорость роста. Из приведенной формулы следует, что вклады окклюзионного захвата и сокристаллизации в распределение примесей должны зависеть от скорости роста кристаллов и формирования кристаллического каркаса, что согласуется с экспериментально найденным различием в степенях выщелачивания, меньших в случае гранул, содержащих мочевины и быстрее набирающих прочность.

Для подтверждения предположения о возможности параллельных механизмов извлечения микропримесей из порового пространства и кристаллического каркаса гранул проведено исследование порозности гранул различного состава и ее влияния на скорость выщелачивания. Визуальное изучение гранул с микроскопом “МБИ-14” (СССР) подтвердило, что гранулы с мочевиной и ее фосфатом имеют более плотную структуру с меньшим количеством пор, чем гранулы без макродобавки мочевины или ее фосфата. Результаты визуального наблюдения согласуются с данными, полученными при измерении порозности (ϵ) воздушно-сухих гранул методом ртутной порометрии (табл. 3)



Доля меди (δ , %), выщелачиваемой из гранул фосфогипса, полученных при увлажнении водными растворами с добавками: 1 – сульфат меди, 2 – сульфат меди и мочевины

Т а б л и ц а 3

Макрокомпоненты гранул	ϵ
CaSO ₄ ·xH ₂ O	39
CaSO ₄ ·xH ₂ O +мочевина	31
CaSO ₄ ·xH ₂ O+фосфат мочевины	32

На основании результатов измерения порозности можно предположить, что начальные участки кривых выщелачивания обусловлены вымыванием микропримесей биологически активных элементов (меди, кобальта, цинка) из порового пространства и соответствуют более интенсивному их извлечению из более пористых гранул, не содержащих мочевины (табл. 1). Для прямой оценки вымывания микроэлементов из пор влажные гранулы одного размера с одинаковой примесью

солей меди, но с добавками фосфата мочевины или без них растирали (с целью раскрытия пор), а затем смывали хлороформом поровый раствор. После испарения хлороформа остаток растворяли в воде. В полученном растворе определяли содержание микроэлемента. По данным спектрофотометрического анализа, количество меди, извлекаемой из порового пространства гранул, составляло на 8-11% больше в том случае, если гранулы не содержали фосфата мочевины.

Экспериментально изучено выщелачивание биологически активных микроэлементов (меди, кобальта и молибдена) из гранулированного фосфогипса, содержащего или не содержащего в своем составе мочевины. Соответствующие композиции могут использоваться как удобрения. В результате исследования обнаружено, что гранулы фосфогипса, образующиеся в присутствии мочевины, менее пористые и разрушаются водой медленнее, что приводит к снижению выщелачивания меди, кобальта и молибдена из гранул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фирсова Л.П. // ЖПХ. 2006. **79**. С. 2049.
2. Фирсова Л.П. // ЖПХ. 2003. **76**. С. 353.
3. Melikhov I.V., Rudin V.N., Vorob'eva I.J. // Mendeleev Commun.1991. **1**. P. 33.
4. Фирсова Л.П. Способ получения гранулированного комплексного удобрения АС СССР № 1724655. 1989 // Б.И. 1992. № 13.
5. Фирсова Л.П., Мелихов И.В., Голубев А.А. Способ получения гранулированного удобрения. АС СССР №1724654. 1989// Б.И. 1992. № 13.
6. Марголис В.И. // Усп. хим. 1965. **34**. С. 2124.
7. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л., 1970.
8. Фирсова Л.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. С. 352.
9. Фирсова Л.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. **45**. С. 204.
10. Пешкова В.М., Громова М.А. Практическое руководство по спектрофотометрии. М., 1965.

Поступила в редакцию 02.02.08

THE SLOWING DOWN OF BIOACTIVE ELEMENTS (Cu, Co, Mo) LEACHING FROM THE GRANULATED PHOSPHOGYPSUM

L.P. Firsova

(Division of Radiochemistry)

It was studied experimentally the leaching of bioactive elements (Cu, Co, Mo) from carbamide-free and high-carbamide compositions based on phosphogypsum. These compositions are usable as complex fertilizers. It was demonstrated that the Mo-, Cu- and Co- salts leaching from carbamide-free phosphogypsum granules are more than from granules with high carbamide content. The effect is determined by the distinction between the porosity and water-resistance of carbamide-free granules and granules with carbamide.