

УДК 541.123:546.661:661.842.532

ГРАНУЛИРОВАНИЕ И ТОПОХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ДИГИДРАТ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ

Л.П. Фирсова

(кафедра радиохимии)

Экспериментально исследовано влияние различных примесей на процессы гранулирования и топохимического перехода полугидрата сульфата кальция в дигидрат в гранулах. Показано, что параметры топохимического превращения, лежащего в основе получения из промышленных отходов фосфогипса гранулированных удобрений, модифицированных биоактивными добавками, зависят от химической природы и содержания примесных компонентов.

К настоящему времени достаточно подробно описаны механизмы и кинетика фазовых переходов между полугидратом и дигидратом сульфата кальция. Такие переходы лежат в основе получения вяжущих материалов, а также гранулированных удобрений на основе фосфогипса (многотоннажного промышленного отхода производства фосфорной кислоты) [1, 2]. Существуют отдельные указания на зависимость параметров фазовых переходов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ в дигидрат от примесей в фосфогипсе, однако этим вопросам в литературе уделено мало внимания. В то же время актуальные проблемы, связанные с модификацией и последующей утилизацией фосфогипса в виде удобрений [3, 4], требуют более детального изучения влияния примесей на топохимическое превращение полугидрата в дигидрат сульфата кальция. Особый интерес вызывает влияние специфических примесей, вводимых для получения продукта заданного качества.

В настоящей работе исследован процесс топохимического превращения $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в дигидрат в гранулах фосфогипса, обогащенного добавками биоактивных металлов, дефицит которых в почвах вреден сельскохозяйственным растениям. К таким почвенным микроэлементам относятся бор, калий, марганец и цинк [5].

Экспериментальная часть

Экспериментальная работа состояла из следующих этапов: 1) предварительная обработка (“консервирование”) и подготовка промышленного полугидрата сульфата кальция к гранулированию; 2) получение влажных смесей на основе полугидрата и их гранулирование на тарельчатых грануляторах;

3) дозревание гранул во влажном воздухе или в растворах, пропитывающих гранулы; 4) изучение распределения гранул по размерам, а также их анализ на прочность и на содержание общей, гигроскопической и кристаллизационной воды с целью исследования кинетики процессов топохимического перехода полугидрата в дигидрат сульфата кальция, протекающего на фоне процессов роста и истирания гранул в ходе гранулирования и дозревания [6–8].

Получение исходного полугидрата сульфата кальция. Для того чтобы подготовить порошок полугидрата сульфата кальция к гранулированию, фосфогипс Воскресенского завода минеральных удобрений отмывали от гигроскопической воды несколькими порциями горячего насыщенного водного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а затем ацетоном. Это позволяло остановить процесс трансформации полугидрата в дигидрат. После такой консервации фосфогипс сушили при комнатной температуре на воздухе для испарения ацетона. Полученный по этой методике порошок состоит из гексагональных призм длиной от 1 до 30 мкм, собранных в друзы размером 10–250 мкм. Порошок $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ содержал (в пересчете на ангидрид): $6,6 \pm 0,3\%$ H_2O и $39 \pm 1\%$ CaO ; $56 \pm 1\%$ SO_3 и $3,2 \pm 0,5\%$ P_2O_5 , насыпной вес порошка составлял $0,95\text{--}1,0 \text{ г/см}^3$.

Водные растворы для смачивания полугидрата фосфогипса перед гранулированием и для дозревания. Для увлажнения порошка полугидрата сульфата кальция использовали водные растворы этой соли, содержащие до 1–5 мас.% солей биологически активных микроэлементов и кислоты (серную, азотную, ортофосфорную, борную). С целью необходимого для гранулирования увлажнения сырья

100 г порошка фосфогипса и заданное количество водного раствора определенного состава смешивали в течение 30–60 с. Соотношение ж:т при смачивании порошка варьировали так, чтобы общая влажность шихты была оптимальной для получения сферических гранул с диаметром до 5–7 мм. Концентрации солей микроэлементов и других биологически активных добавок в растворах при дозревании были равны их концентрации в растворах для увлажнения шихты.

Гранулирование полугидрата сульфата кальция. Влажную шихту сразу переносили во вращающийся тарельчатый гранулятор. Тарелка диаметром 250 мм и высотой бортов 75 мм была изготовлена из нержавеющей стали. Скорость вращения тарелки меняли от 50 до 80 об/мин, время гранулирования – от 1 до 10–30 мин. Режимы гранулирования (время, угол наклона и скорость оборотов тарелки) фиксировали для каждой серии опытов. Их подбирали в зависимости от соотношения ж:т в шихте и состава раствора, смачивающего порошок полугидрата, так, чтобы наиболее значительным было содержание фракций сферических гранул размером 1–7 мм.

Дозревание гранул в процессе фазового перехода полугидрата в дигидрат сульфата кальция. Полученные при окатывании гранулы осторожно переносили в эксикатор для набора ими прочности. Частично созревшие и упрочненные гранулы для окончательного дозревания с набором большей прочности (до 8–10 кг/см²) могли быть перенесены из эксикатора в сосуды с водными растворами, содержащими сульфат кальция и примеси кислот (серной, азотной, фосфорной, борной), а также солей биологически активных металлов (цинка, марганца).

Анализ гранул. По мере гранулирования и созревания гранул отбирали пробы для определения гравиметрическим и термогравиметрическим способом их общей влажности, доли кристаллизационной и гигроскопической воды. Если позволяла прочность гранул (от 1,0–1,5 кг/см² и выше), проводили изучение распределения гранул по размерам в зависимости от продолжительности и других параметров гранулирования или дозревания. Это давало возможность получить характеристики процессов роста гранул и их истирания в грануляторе. При этом основным методом исследования был ситовой анализ. При ситовом анализе использовали стандартные наборы почвенных сит (с ячейками от 7 до 0,25 мм), а также нейлоновые сита с ячейками от 14 до 300 мкм (Швейцария). Анализировали порошки и

гранулы, предварительно обсушенные на фильтровальной бумаге.

Прочность гранул одного размера (P , кг/см²) определяли по усилию, которое необходимо приложить для их раздавливания при одноосном сжатии. При этом брали среднюю величину, полученную в результате 10–20 параллельных измерений. Прочность подсушенных гранул определенного размера оценивали также по относительной скорости их истирания во вращающейся тарелке. С этой целью определяли весовую долю порошка, появляющегося в тарелке гранулятора в результате истирания гранул.

Результаты опытов

Было установлено, что при общей влажности шихты менее некоторого критического значения ($W_{\text{мин}}$) смесь не гранулируется. При $W_{\text{мин}}$ скорость роста гранул полугидрата сульфата кальция не превышает скорости их истирания и измельчения, в результате чего гранулы сферической формы, размером больше 1 мм, практически не образуются. Значение минимальной критической влажности шихты ($W_{\text{мин}}$) слабо зависит от состава водного раствора, смачивающего порошок фосфогипса. Так, для кислых растворов, содержащих азотную, ортофосфорную и серную кислоты, $W_{\text{мин}}$ составляет 27–28%, для водных растворов, содержащих в различных концентрациях сернокислый цинк или марганец, $W_{\text{мин}}$ составляло 29–27%. На основании экспериментальных данных, при проведении дальнейших опытов по гранулированию были выбраны оптимальные интервалы влажности от значений начальной влажности шихты ($W_{\text{мин}}$) до конечной (35%), так как слишком большое увлажнение приводит к образованию расплывающихся или прилипающих к стенкам тарелки лепешкообразным комкам.

Ситовый анализ, включающий подсчет числа гранул с определенными размерами и измерение массовой доли различных фракций гранул, показывает, что гранулометрическое распределение зависит от состава смачивающих растворов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

В оптимальном интервале влажности шихты наблюдалось образование сферических гранул и возрастание их среднего размера с увеличением времени гранулирования в интервале 0–10 мин. Причем изменение среднего радиуса гранул во времени подчинялось экспоненциальной зависимости (рис. 1). Наблюдавшаяся экспоненциальная зависимость среднего размера гранул от времени окатывания согласуется с предположением об укрупнении агрега-

Таблица 1

Массовые доли фракций гранул в зависимости от состава смачивающего раствора

Фракция	Массовая доля фракции для растворов		
$d_{ср}$, мм	5% H ₂ SO ₄	2% ZnSO ₄	2% H ₃ BO ₃
<1,0	<0,01	<0,01	0,09
1,0–2,0	0,1	0,2	0,4
2,0–3,0	0,3	0,4	0,3
3,0–5,0	0,4	0,3	0,2
5,0–7,0	0,2	0,1	–

тов при гранулировании в результате слипания друг исходного полугидрата сульфата кальция с образованием протогранул, а также в результате налипания друг порошка на протогранулы за счет адгезионных сил. Для такого механизма роста гранул увеличение размера гранул со временем окатывания, согласно [6–8], можно описать уравнением:

$$d = d_0 e^{\nu t}$$

где d – диаметр гранулы по истечении времени гранулирования t , d_0 – размер протогранул или максимальный размер первичных друз полугидрата, составляющий 30 мкм для использованного фосфогипса, ν – частота слипания друз и протогранул полугидрата. Модель адгезионного слипания и приведенное уравнение позволяют предположить линейный характер зависимости $\ln(d/d_0)$ от t , причем по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln(d/d_0) - t$ можно оценить величину ν , характеризующую эффективность слипания. Результаты экспериментального изучения зависимости $\ln(d/d_0)$ от t представлены на рис. 2, они пока-

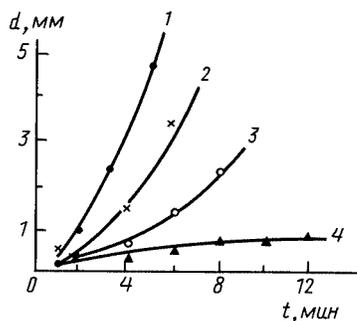


Рис. 1. Средний диаметр гранул в зависимости от времени окатывания, влажности шихты и состава увлажняющего раствора: 1 – $W = 32\%$, 2% HNO₃; 2 – $W = 30\%$, 5% H₃PO₄; 3 – $W = 29\%$, 1,5% ZnSO₄; 4 – $W = 27\%$, 2% H₃BO₃

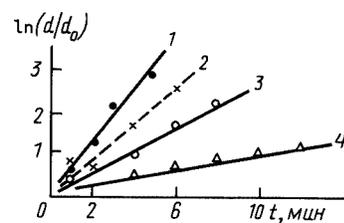


Рис. 2. Зависимость $\ln(d/d_0)$ от t при различном составе смачивающего раствора: 1 – $W = 32\%$, 0,5% H₂SO₄; 2 – $W = 28\%$, 5% ZnSO₄; 3 – $W = 27\%$, 2% H₃PO₄

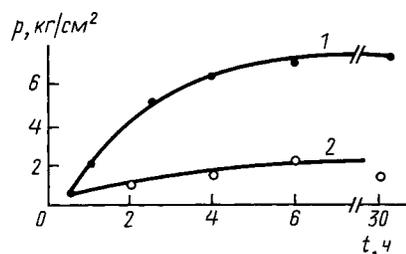


Рис. 3. Изменение прочности гранул в процессе дозревания: 1 – 2,5% MnSO₄; 2 – 2,5% H₃PO₄

зывают, что величины $\ln(d/d_0)$ и ν зависят от общей влажности шихты и состава смачивающего раствора. Результаты расчета величин ν по углам наклона прямых $\ln(d/d_0) - t$ приведены в табл. 2.

Изучение механических свойств гранул из фракций 2–3 и 3–5 мм, гранулировавшихся в одинаковых условиях, но с использованием различных смачивающих растворов, показало, что прочность гранул, пороговое усилие, приводящее к разрушению гранул при их одноостном сжатии, зависят от примесей в смачивающих растворах. Для смачивающих растворов с различными примесными компонентами была изучена кинетика упрочнения гранул. Результаты исследования приведены на рис. 3, из которого

Таблица 2

Величины ν (с⁻¹) в зависимости от влажности гранулируемой смеси и состава смачивающего раствора

Влажность смеси (г/г)	Состав раствора	ν
0,30	H ₂ SO ₄ (3,5%)	0,48±0,09
0,28	H ₂ SO ₄ (3,5%)	0,27±0,09
0,27	KNO ₃ (2,5%)	0,08

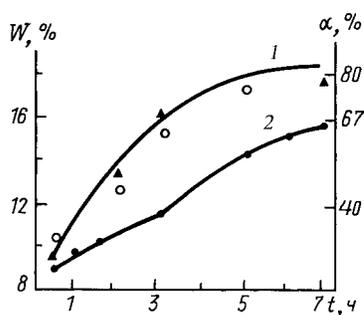


Рис. 4. Изменение прочности гранул в процессе дозревания:
1 – 2,5% MnSO_4 ; 2 – 2,5% H_3BO_3

следует, что скорость упрочнения и предельная прочность зависят от природы и содержания примеси в увлажняющей жидкости.

Процесс гранулирования сопровождался также перераспределением воды между кристаллизационной и гигроскопической. Это следует из данных по изменению доли кристаллизационной воды в гранулах. Анализ на содержание различных форм воды в гранулах, полученных обкаткой влажной шихты в течение 10–20 мин, показал, что при сохранении общей влажности шихты доля кристаллизационной воды слабо увеличилась с $6,6 \pm 0,3\%$ (в исходном по-

рошке полугидрата) до $8,5 \pm 0,3\%$ (в случае увлажнения порошка разбавленным раствором серной кислоты) и до $7,9 \pm 0,5\%$ (в случае увлажнения 2%-м раствором сернокислого марганца), минимально изменилась доля кристаллизационной воды (до $7,3 \pm 0,5\%$) после увлажнения раствором, содержащим азотнокислый калий. По мере дозревания гранул во влажной атмосфере эксикатора или в водном растворе увеличивалась их прочность и одновременно росла доля кристаллизационной воды. Полученные данные об изменении доли кристаллизационной воды (рис. 4) свидетельствуют о топохимическом переходе полугидрата сульфата кальция в дигидрат, являющемся причиной упрочнения гранул. Можно предположить, что в присутствии катионов цинка, марганца и калия топохимический переход замедляется, а монокристаллы образующегося в гранулах дигидрата не достигают длины, характерной для них в присутствии серной, азотной, ортофосфорной (но не борной) кислот. Косвенным свидетельством этого является меньший средний размер частиц порошков, получаемых при истирании в барабане окатывателя гранул, содержащих примеси солей марганца, цинка и калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melikhov I.V., Rudin V.N., Vorob'eva L.J. // Mend. Com. 1991. 1. P. 33.
2. Мелихов И.В., Рудин В.Н., Воробьева Л.И. // Неорганические материалы. 1988. 24. № 3. С. 448.
3. Фирсова Л.П. Способ получения гранулированного комплексного удобрения. Авт. св. СССР № 1724655, кл. C05 C 9/00, 1989 // Б.И. 1992. № 13.
4. Фирсова Л.П., Мелихов И.В., Голубев А.А. Способ получения гранулированного удобрения. Авт. св. СССР № 1724654, кл. C05 C 9/00, 1989 // Б.И. 1992. № 13.
5. Минеев В.Г. Агрохимия. М., 1990.
6. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. М., 1990.
7. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М., 1991.
8. Цветович А.Н. Теоретические основы химической технологии. 1977. Т. 11. С. 432.

Поступила в редакцию 05.11.02

GRANULATION AND TOPOCHEMICAL PHASE TRANSFORMATION OF CALCIUM SULPHATE SEMIHYDRATE INTO DIHYDRATE

L.P. Firsova

(Division of Radiochemistry)

The admixtures influences on processes of granulation and topochemical transformation of calcium sulphate half-hydrate to dihydrate in granules of fertilizer on the basis of a phosphogypsum waste experimentally were studied. The study demonstrated that the parameters of granulation and topochemical phase transformation are functions of admixtures chemical nature and concentration.