

УДК 538.6. 541.123:546.661:548.4

## ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Л.П. Фирсова

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

Исследовано влияние добавок мочевины, образующей с сульфатом кальция кристаллический аддукт состава  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , на прочностные свойства гранул, приготовленных из фосфогипса – промышленного отхода производства фосфорной кислоты. Сопоставлена прочность гранул на основе различных кристаллогидратов и кристаллосольватов.

**Ключевые слова:** *фосфогипс, гранулы, прочность.*

### Экспериментальная часть

В качестве исходного компонента для гранулирования использовали фосфогипс, полученный при сернокислотном способе переработки природных фосфоритов на Воскресенском заводе минеральных удобрений. Этот фосфогипс, содержащий преимущественно  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , отмывали горячим водным раствором, насыщенным по дигидрату сульфата кальция, а затем несколькими порциями ацетона. Такая предварительная обработка позволяла сделать состав исходного продукта более воспроизводимым, а также освободить промышленный фосфогипс от гигроскопической воды и таким образом, остановив процесс перехода полугидрата в дигидрат, “законсервировать” его состав. Обработанный порошок фосфогипса содержал (мас.%): CaO (39±1), SO<sub>3</sub> (56±1), H<sub>2</sub>O (6,60,3) и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3,2±0,5).

Перед процедурой гранулирования порошок смачивали дистиллированной водой или водными растворами мочевины; ее концентрацию в растворах варьировали до 80 мас.%. В ряде опытов смачивающие растворы содержали также соединения меди или кобальта в концентрации от 0,2 до 5 мас.%. При смачивании навески порошкообразного фосфогипса тщательно перемешивали с водой или водными растворами в течение 2–4 мин. Весовое соотношение жидкой и твердой фаз подбирали опытным путем так, чтобы влажность шихты была оптимальной для получения сферических гранул диаметром 4±1 мм. Гранулирование увлажненной шихты проводили в тарельчатом грануляторе при заданных значениях скорости вращения тарелки и угла ее наклона. При подборе режима окатывания ориентировались на форму и размеры получаемых гранул.

С тарелки гранулятора окатышки осторожно переносили либо на подложки для высушивания до постоянного веса на воздухе при комнатной температуре, либо предварительно (до сушки) – в эксикаторы для упрочнения за счет “дозревания” с переходом полугидрата сульфата кальция в дигидрат во влажной атмосфере. Затем “созревшие” гранулы также сушили на воздухе.

Порции гранул по мере их созревания отбирали для изучения их прочности и соответствующего распределения. Предварительно порции достаточно прочных гранул ( $p \geq 2 \text{ кг/см}^2$ ) распределяли по размерам методом ситового анализа. Прочность сферических гранул с диаметром в интервале 3–6 мм измеряли по усилию, необходимому для их разрушения при одноосном сжатии, с помощью экстензиметра “ИПГ-1” (Россия). Определяли среднюю величину  $p$  (г/см<sup>2</sup>), полученную на основании измерений для 15–20 и более гранул одного размера и идентичного состава. Для порций из 50–70 гранул одного размера изучали также их распределение по прочности. Кроме того, для порций из 15–20 одинаковых высушенных гранул определяли весовые доли порошков, отсеянных через сито с размером ячеек 0,5 мм, образующихся в результате истирания гранул в тарелке гранулятора, вращающейся в течение 20–30 мин.

Для порошков, образующихся при истирании гранул с мочевиной и без нее, с целью обнаружения изменений в содержании основных форм кристаллогидратов и возможных кристаллосольватов сульфата кальция дополнительно были получены рентгенограммы на рентгеновских дифрактометрах “ARL X\*TRA” (США–Швейцария) с полупроводниковым детектором.

Порозность гранул измеряли методом ртутной порометрии. Микроструктуру внешней поверхности и шлифов гранул, содержащих и не содержащих мочевины или другие примеси, анализировали визуально с помощью металлографического микроскопа “МИМ-7” и оптического микроскопа “МБИ-14” (“ЛОМО”, Россия). Подготовленные шлифы для устранения пылевых остатков предварительно промывали ацетоном.

### Результаты опытов

Результаты проведенного исследования иллюстрируют рис. 1-6. Как следует из экспериментальных данных, представленных в табл. 1, статическая прочность гранул с одинаковым временем созревания при смачивании фосфогипса растворами с мочевиной существенно выше, чем у гранул, для которых использовали смачивающие композиции без мочевины. Результаты определения прочности сухих гранул разного состава способом их истирания во вращающейся тарелке гранулятора с последующим измерением весовой доли образующегося при этом порошкообразного вещества подтвердили, что гранулы с мочевиной являются более прочными, так как весовая доля порошка в этих случаях меньше.

Характер данных, описывающих кинетику набора прочности различными гранулами, показывает, что полученные кривые (рис. 1) можно разбить на два участка (для времени упрочнения в пределах  $t < 1-2$  ч и  $t > 2$  ч). В присутствии мочевины упрочнение гранул ускоряется, причем особенно существенно на участке  $t < 2$  ч. Необходимо отметить, что рост максимально достигнутой прочности и ускорение процесса упрочнения особенно существенны для гранул,

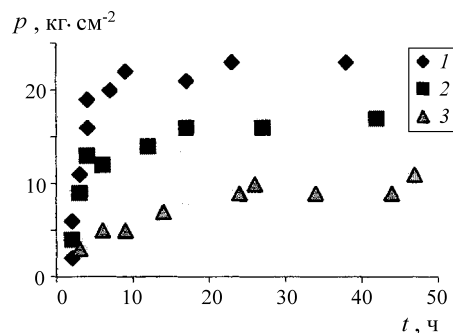


Рис. 1. Изменение со временем: в процессе дозревания прочности ( $p$ ) гранул с разными примесями в составе смачивающего фосфогипс раствора: 1 – 2%  $\text{CoSO}_4$ , 80% мочевины; 2 – 3%  $\text{CuSO}_4$ , 60% мочевины; 3 – 1,5%  $\text{CoSO}_4$ .

содержащих помимо мочевины примесные ионы, например,  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ . Как следует из полученных данных, параметры распределения по прочности, в том числе средние значения ( $p_{\text{ср}}$ ), зависят от исходного состава шихты и времени дозревания гранул. При наличии мочевины в составе окатываемой шихты не только средняя прочность выше, но и разброс по прочности меньше (рис. 2, 3) и менее зависим от времени дозревания по сравнению с теми же характеристиками для гранул, не содержащих мочевины.

При визуальном осмотре поверхности и полученных шлифов различных гранул было отмечено, что образцы, в состав которых входит мочевина, имеют более плотную структуру и менее шероховатую (с меньшим количеством пор) поверхность по сравнению с более «рыхлыми» гранулами, не содержащими мочевины, причем эти особенности проявляются в гранулах на разных стадиях их созревания. Указанные наблюдения согласуются с данными порометрии, показавшими, что порозность ( $\epsilon$ ) созревших гранул с мочевиной в зависимости от ее содержания варьируется в пределах 32–35, что меньше, чем у гранул без мочевины ( $\epsilon \cong 38-41$ ). На рис. 4–6 представлены рентгенограммы порошкообразных образцов для гранул, полученных при смачивании промышленного фосфогипса растворами как содержащими, так и не содержащими мочевины. В табл. 2, 3 приведены рентгенографические параметры для образцов с мочевиной.

Во всех случаях порошковые рентгенограммы включали дифракционные линии дигидрата и полугидратов сульфата кальция. Результаты рентгеновского фазового анализа показали, что в созревающих во влажной атмосфере гранулах без мочевины доля дигидрата возрастает со временем в согласии с данными по параллельному увеличению содержания кри-

Таблица 1

Параметры прочности гранул в зависимости от содержания мочевины в смачивающем растворе

Концентрация раствора, мас. %		Параметры прочности гранул	
мочевина	соединения МКЭ	доля пыли, мас. %	$p$ , кг·см <sup>-2</sup>
80	–	0,7±0,2	21±2
80	0,5 $\text{CoSO}_4$	0,8±0,2	20±2
60	3,0 $\text{CuSO}_4$	0,9±0,2	18±2
–	5,0 $\text{CoSO}_4$	1,0±0,4	6±2

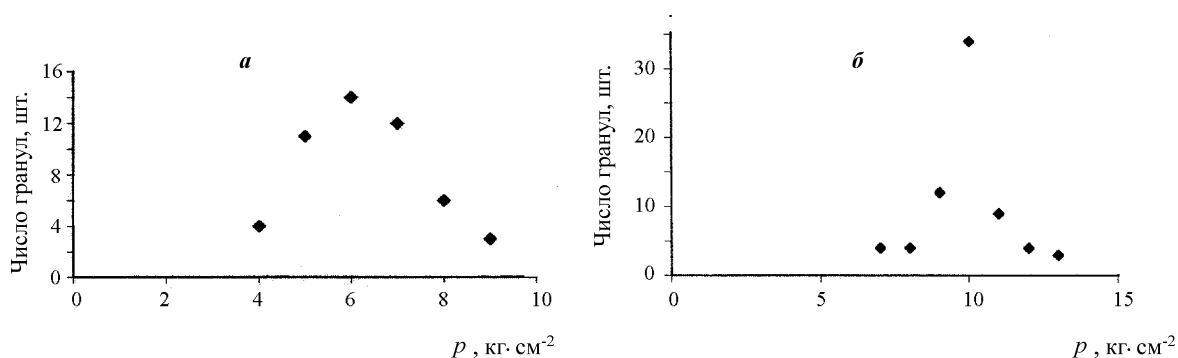


Рис. 2. Распределение по прочности гранул без мочевины при времени созревания, ч : а – 8, б – 24

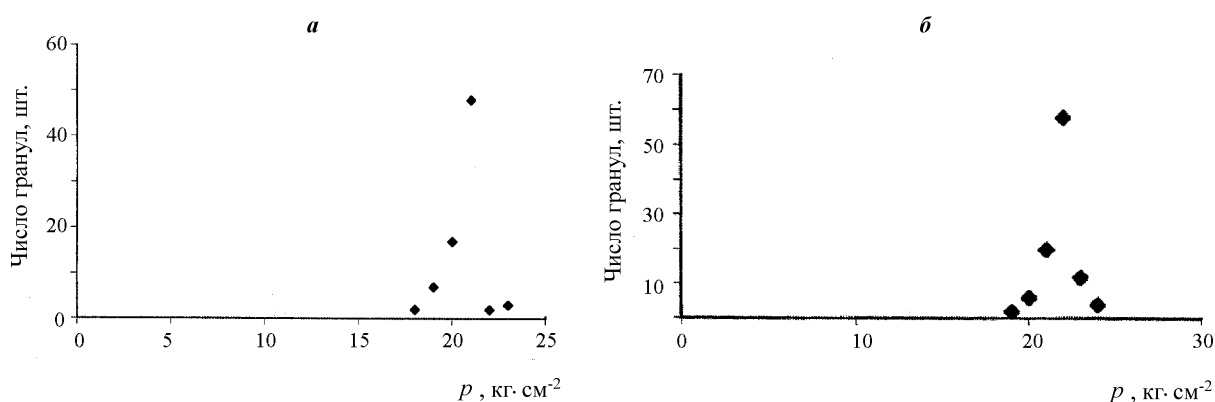


Рис. 3. Распределение по прочности гранул с мочевиной при времени созревания, ч : а – 8, б – 24

Т а б л и ц а 2

**Параметры рентгено-фазового анализа порошков, содержащих кристаллогидраты сульфата кальция, кристаллосольват  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и мочевины**

Температура	293 К
Камера Гинье G670	“на просвет”
Монохроматор	Изогнутый кристалл, германий (111)
Длина волны	1,540598 Cu
Детектор	“ Imaging Plate ”
Симметрия	Моноклинная
Ячейка А, Å	12,041(3)
Ячейка В, Å	6,9591(15)
Ячейка С, Å	12,731 (4)
Угол, град	90,070 (15)
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	1066,8 (7)

таллизационной воды [9, 10]. Если смачивающие растворы содержали мочевины, рентгенограммы имели дополнительные линии, характерные для кристаллосольвата  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и мочевины. Результаты рентгено-фазового анализа (РФА) указывают на присутствие в гранулах при смачивании фосфогипса растворами мочевины новых кристаллических фаз кристаллосольвата  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и мочевины. Известно [4, 10, 11], что при окатывании увлажненного порошка фосфогипса вначале быстро проходят процессы слипания кристаллических друз исходного полугидрата сульфата кальция с образованием протогранул, на которые далее за счет адгезионных сил налипают остальной порошок  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . На этих начальных стадиях пористость гранул очень велика. В фосфогипсе, смоченном водой или водными растворами МКЭ, поры заполнены растворами, содержащими МКЭ и другие компоненты, участвующие в образовании кристаллической структуры гранул. В этих случаях гигроскопическая поровая вода частично расходуется на образование дигидрата и частично испаряется. В результате значительная часть порового про-

Т а б л и ц а 3

## Данные РФА для образцов, содержащих мочевины

2θ	I abs	H	K	L
11,9478	222	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
12,1169	156	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
14,7435	5356	1	1	0
16,5440	84	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
20,3331	183	–1	1	2
22,2588	3776	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
23,3589	137	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
24,1627	87	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
24,6335	1747	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
25,6333	3537	0	0	0
27,7992	176	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	
29,3311	2238	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	
29,6970	6970	2	2	0
31,8353	6087	–1	2	4
32,9398	517	–4	0	2
34,2930	58	CaSO <sub>4</sub> ×4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
35,5330	840	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
37,1304	493	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
38,3574	499	–3	1	4
39,6035	346	1	3	0
40,5134	250	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
41,2955	280	–4	0	4
41,5901	407	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–
42,1800	1385	–4	2	2
42,6454	498	0	0	6
47,4737	572	–3	3	2
49,2058	3337	–1	3	3
49,5370	363	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–

странства остается заполненной воздухом. В фосфогипсе, смоченном растворами мочевины, в порах уже в процессе окатывания шихты выпадают кристаллы мочевины и CaSO<sub>4</sub>×4CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

При выпадении кристаллы мочевины и кристалло-сольвата CaSO<sub>4</sub>×4CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> заполняют поры в гранулах, тем самым снижая их порозность и увеличивая прочность относительно сжатия. По-видимому, уменьшение порозности в присутствии мочевины можно рассматривать как одну из причин роста прочности гранул. Понижение порозности и обусловленное

этим повышение прочности особенно существенно проявляются на ранних этапах эволюции гранул. Далее в образовавшихся свежих влажных гранулах (с большей или меньшей начальной прочностью, зависящей от доли незаполненного твердым веществом порового пространства) идут более медленные процессы, сопровождающиеся упрочнением, в том числе перераспределение воды между гигроскопической и кристаллизационной формами. Механизмы таких процессов – перекристаллизация в жидкой фазе и топохимические фазовые переходы между различными кри-

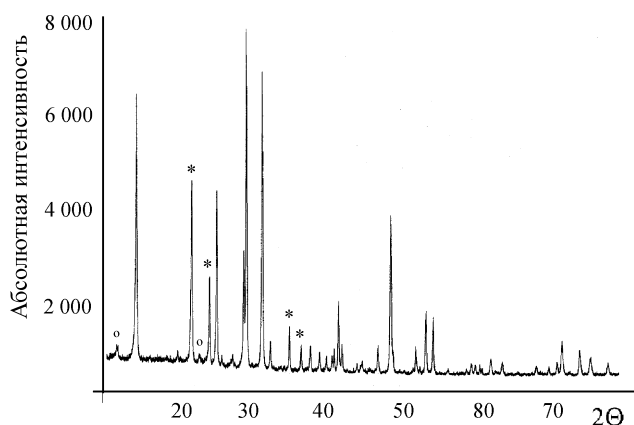


Рис. 4. Рентгенограмма образца фосфогипса, увлажненного водными растворами мочевины (созревание гранул на воздухе); \* – мочевины, o –  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

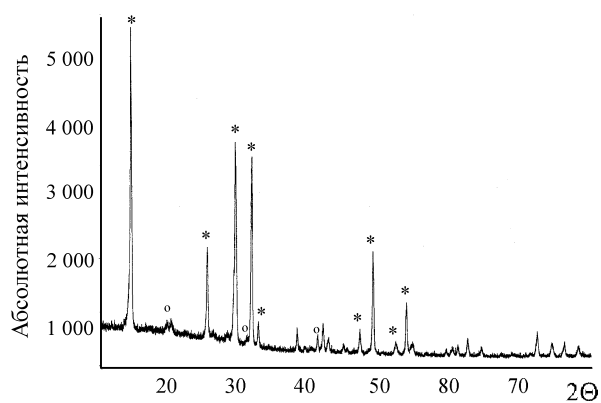


Рис. 5. Рентгенограмма порошка фосфогипса, увлажненного водными растворами (созревание гранул на воздухе); o –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , \* –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

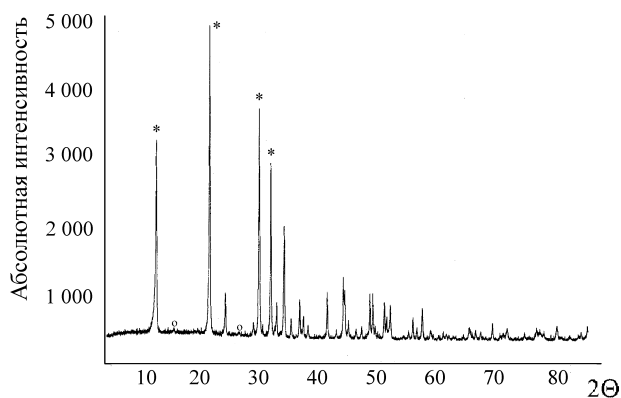


Рис. 6. Рентгенограмма порошка фосфогипса, увлажненного водными растворами (созревание гранул во влажной атмосфере); \* –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

сталлическими формами сульфата кальция. В гранулах, полученных во влажной атмосфере в отсутствие мочевины, как следует из данных фазового рентгеновского анализа, обнаружены различные формы сульфата кальция, но основной формой на поздних стадиях созревания является дигидрат. При сохранении постоянной общей влажности в течение нескольких часов в гранулах постепенно возрастает доля кристаллизационной воды, в частности за счет топохимического превращения  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Начальная стадия появления дигидрата – кластеризация с образованием зародышей дигидрата в водной фазе или на поверхности кристаллов полуhydrата. Кристаллы дигидрата, прорастая в поровое пространство и в окружающие кристаллы полуhydrата сульфата кальция, образуют жесткий каркас, обеспечиваю-

щий прочность гранул. Увеличение доли кристаллов дигидрата относительно полуhydrата приводит к росту прочности гранул по мере их дозревания во влажной атмосфере. В случае введения мочевины в раствор, увлажняющий фосфогипс, прочность обусловлена прежде всего снижением порозности продукта. Кроме того, в присутствии мочевины идут процессы образования дигидрата и кристаллического кристалло-сольвата  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Не исключено, что мочевины может менять условия нуклеации в гранулах. Например, входя в координационную сферу ионов кальция и образуя комплексы типа  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , она, возможно, препятствует образованию зародышей дигидрата и способствует образованию зародышей  $\gamma$ -ангидрита и его гидратов. Наряду с дигидратом сульфата кальция безводный  $\text{CaSO}_4$ , как следует из табл. 4,

Т а б л и ц а 4

## Плотность и твердость различных форм сульфата кальция

Форма сульфата кальция	$d$ , кг\м <sup>3</sup>	Твердость*
CaSO <sub>4</sub> . (ангидрит)	2900–3000	3,5–4
CaSO <sub>4</sub> ×0,5H <sub>2</sub> O	2300	<1,5
CaSO <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O (гипс)	2500–2700	1,5–2

\*Твердость по минералогической шкале.

также способен обеспечивать более высокую по сравнению с полугидратами твердость и прочность гранул. Для более полного изучения механизма влияния мочевины на прочность гранул требуются дополнительные исследования (в ее присутствии) процессов перекристаллизации и топомимических переходов между кристаллическими формами сульфата кальция.

Автор искренне благодарен сотрудникам химического факультета МГУ Ю.А. Великотному и Д.А. Русанову за полученные ими рентгенограммы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фирсова Л.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. С. 352.
2. Фирсова Л.П. // Способ получения гранулированного комплексного удобрения. АС СССР № 1724655, 1989 // Б.И. 1992. № 13.
3. Фирсова Л.П., Мелихов И.В., Голубев А.А. // Способ получения гранулированного удобрения. АС СССР. № 1724654. 1989 // Б.И. 1992, № 13.
4. Melikhov I.V., Rudin V.N., Vorob'eva L.J. // Mendeleev Comm. 1991. **1**. P. 33.
5. Хасанов Р.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Губайдуллин А.Т., Винокуров В.М. // Кристаллография. 2008. **53**. С. 853.
6. Фирсова Л.П. // ЖПХ. 2004. **77**. С. 179.
7. Бердоносова Д.Г., Бурлакова Е.В., Ясенкова М.А., Иванов Л.Н., Мелихов И.В. // ЖПХ. 1989. **62**. С. 245.
8. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Бурлакова Е.В., Фадеев В.В. // Радиохимия. 1990. **32**. С. 44.
9. Фирсова Л.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. **45**. С. 204.
10. Фирсова Л.П. // ЖПХ. 2003. **76**. С. 353.
11. Мелихов И.В., Рудин В.Н., Воробьева Л.И. // Неорганические материалы. 1988. **24**. С. 448.
12. Фирсова Л.П. // ЖПХ. 2006. **79**. С. 2049.

Поступила в редакцию 20.05.09

## COMPRESSION STRENGTH OF THE GRANULS ON BASE CRYSTALLOSOLVATES OF CALCIUM SULFATE

L.P. Firsova

(Division of Radiochemistry)

It was investigated carbamide addition effect on the phosphogypsum granuls compression strength. X-ray diffraction analysis was demonstrated, that the carbamide and the calcium sulfate produce crystals solvate CaSO<sub>4</sub>·4CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in the granuls. Due to the fact, that the granuls pore volume are filled with crystallized solvate CaSO<sub>4</sub>·4CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and carbamide, the carbamide addition in wet phosphogypsum provides a high compression strength of the granuls. Furthermore, the strengthening process is accelerating in the presence of the carbamide addition in the granuls.

**Key words:** *phosphogypsum, granuls, compression strength.*

**Сведения об авторе:** Фирсова Людмила Порфирьевна – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (939-32-20).