

Влияние режима гранулирования на физические свойства гранул из термоактивированного серпентина

Иванова Т.К.^{1,2}, Кременецкая И.П.¹

¹ *Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, tk.ivanova@ksc.ru;*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, i.kremenetskaia@ksc.ru.*

Аннотация. Изучено влияние параметров режима гранулирования термоактивированного серпентинитомагнетита с применением турболопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ-020 на характеристики гранулированного материала. Гранулированные образцы, полученные при разных скоростях вращения лопастей ротора как в процессе образования, так и при опудривании гранул, охарактеризованы методами гранулометрического и микроморфологического анализа. Также была определена прочность при сжатии полученных гранул. При скоростном режиме гранулирования 2800/1800 об/мин были получены гранулы серпентинитомагнетита с высокой прочностью и оптимальным гранулометрическим составом.

Ключевые слова: серпентинитомагнетит, гранулирование, гранулометрический состав, прочность гранул.

The effect of granulation speed mode on the physical properties of thermally activated serpentinite-magnesite pellets

Ivanova T.K.^{1,2}, Kremenetskaya I.P.¹

¹ *Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, tk.ivanova@ksc.ru;*

² *I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, i.kremenetskaia@ksc.ru.*

Abstract. The influence of the mode parameters on characteristics of the resulting materials was studied for the pellets from thermally activated serpentinite-magnesite. Pellets were obtained using a TL-020 Turbo-mixer granulator at different speeds of rotation of the rotor blades. Samples obtained at a varied rotating speed of blades during both formation and subsequent dusting of pellets were studied using the particle-size and micromorphological analysis. The compressive strength of the obtained pellets was also determined. Serpentinite-magnesite pellets with the highest strength and optimal particle-size distribution were obtained at speed mode of 2800/1800 rpm.

Keywords: serpentinite-magnesite, granulation, particle-size distribution, pellet strength.

Введение

Под гранулированием принято понимать процесс придания твердофазным порошкообразным продуктам требуемой формы и, как следствие, необходимых потребительских свойств (Айнштейн и др., 2006; Shanmugam, 2015). Практический опыт показывает, что гранулированные порошки более сыпучи, лучше формуются и не слеживаются в бункерах (Попильский, Пивинский, 1983). Гранулирование тонкодисперсных материалов осуществляют в шнековых, дисковых, тарельчатых и барабанных аппаратах, а также в аппаратах с перемешивающими устройствами (механические смесители с лопастными мешалками) (Классен, Гришаев, 1982).

В общем виде процесс гранулирования можно разделить на две технологические стадии: 1) формирование гранул, их окатывание и уплотнение – стадия гранулирования, 2) нанесение дополнительного слоя на поверхность гранул – стадия опудривания (Столбоушкин и др. 2012). Добавление сухого порошка на стадии опудривания снижает влажность готовых гранул и улучшает их форму (Классен, Гришаев, 1982).

Кроме физико-химических свойств исходных компонентов и влажности смеси при формировании гранул в результате агломерации частиц порошка большое значение имеет интенсивность пе-

ремешивания, которая определяется прежде всего скоростью вращения аппарата, зависит от степени заполнения и угла наклона гранулятора, соотношения жидкой и твердой фаз и т.д. Данные параметры определяют в конечном итоге качественные (плотность, прочность и т.д.) и количественные (производительность) характеристики процесса (Kelbaliyev и др., 2009).

Применение турболопастных смесителей-грануляторов обеспечивает высокую скорость процесса перемешивания и гранулирования материала, что позволяет использовать меньшее количество жидких связующих по сравнению, например, с гранулированием в псевдооживленном слое (Muralidhar и др., 2016, Saikh, 2013). Конструкционные особенности турболопастного смесителя-гранулятора способствуют интенсификации всех стадий процесса гранулирования, что предопределило выбор данного аппарата для гранулирования щелочного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентиновых минералов.

Возможность получения гранулированного магнезиально-силикатного реагента из термоактивированных серпентиновых минералов обусловлена образованием вязущей композиции при взаимодействии с водой (Кременецкая, 2014). Использование реагента в виде гранул позволяет расширить сферу его применения и использовать, например, для очистки высококонцентрированных растворов металлов с получением осадков различного состава и отработанного реагента (Кременецкая, 2021; Иванова, 2021).

Цель настоящей работы – отработка технологических режимов гранулирования термоактивированного серпентинитомагнезита на турболопастном смесителе грануляторе типа ТЛ-020 производства ООО «ДзержинскТЕХНОМАШ» (Казаков, 2016).

Материалы и методы

В качестве исходного сырья в работе использовали серпентинитомагнезит – попутно добываемую вскрышную породу Халиловского месторождения магнезита (Оренбургская обл.). Основным компонентом серпентинитомагнезита является серпентиновый минерал ортохризотил (85 %), в качестве примесей присутствуют магнезит (12 %) и доломит (3 %). Проба серпентинитомагнезита имела следующий химический состав, (мас. %): MgO (30.8) CaO (7.4); Al₂O₃ (1.66); Fe₂O₃ (7.14); FeO (1.1); NiO (0.08), SiO₂ (33.20); CO₂ (6.81); H₂O (10.7); Σ (99.6).

Измельчение и обжиг серпентинитомагнезита проводили согласно методикам, описанным в работе (Ivanova, 2021). Методика гранулирования описана в работе (Иванова, 2018). Прочность полученных гранул оценивали по количеству неразрушенных частиц согласно методике, представленной в работе (Кременецкая, 2014).

Удельную поверхность, объем и средний диаметр пор определяли на автоматическом газоадсорбционном анализаторе TRISTAR 3020 (аналитик – Князева А.Н.). Микроморфологические исследования проводили на цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (аналитик – Семушин В.В.).

Для определения оптимального режима гранулирования изменяли скорость вращения ротора либо на стадии образования гранул ($\omega_{\text{гран}}$) от 2400 до 2800 об/мин, либо на стадии опудривания ($\omega_{\text{опудр}}$) от 1400 до 2000 об/мин.

Результаты и обсуждение

Прочность гранулированного серпентинитомагнезита

Механическая прочность является одной из важных характеристик при эксплуатации гранулированных сорбентов. В таблице 1 представлены данные о механической прочности гранулированного серпентинитомагнезита в зависимости от скоростного режима.

Зависимость прочности гранул от скорости вращения ротора при опудривании при постоянной скорости на этапе гранулирования имеет экстремальный характер. Например, при $\omega_{\text{гран}} = 2800$ об/мин прочность растет в интервале $\omega_{\text{опудр}} 1400–1800$ об/мин, дальнейшее увеличение скорости приводит к снижению прочности. Уменьшение $\omega_{\text{опудр}}$ от 1800 об/мин до 1400 об/мин привело к снижению прочности на 28 %, а увеличение до 2000 об/мин – на 44 %.

Таблица 1. Влияние режима гранулирования серпентинитомagnesита на прочность гранул.
 Table 1. The serpentinite-magnesite pellets' strength at different speed modes of granulation.

$\omega_{\text{гран}}$, об/мин	Содержание частиц размером 1–3 мм (%) в материале после испытания на прочность						
	$\omega_{\text{опудр}}$, об/мин						
	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
2500	–	–	71	70	85	85	72
2600	–	–	71	73	88	69	71
2700	–	78	74	83	90	64	67
2800	68	79	80	88	95	75	53

Изменение скорости вращения ротора при проведении процесса гранулирования незначительно сказывается на механической прочности гранул. При постоянной $\omega_{\text{опудр}} = 1800$ об/мин уменьшение $\omega_{\text{гран}}$ с 2800 до 2500 об/мин привело к потере 10 % прочности. Количество не разрушенных частиц размером 1–3 мм в скоростном режиме $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}} = 2800/1800$ об/мин было 95 %, а при 2500/1800 об/мин стало 85 %.

При значениях $\omega_{\text{гран}}$ от 2700 до 2500 об/мин четкой закономерности в изменении прочностных характеристик полученных образцов в зависимости от скорости ротора при опудривании не выявлено. В данных скоростных режимах могут наблюдаться с одной стороны процессы уплотнения гранул за счет высокой скорости при опудривании, а с другой – слишком большая скорость ротора повышает склонность гранул к перепрессовке, т.е. к получению дефектных полуфабрикатов с заниженной прочностью. Недостаточная скорость вращения лопастей приводит к образованию гранул, состоящих из нескольких частиц – «субгранул», что снижает их механическую прочность. Таким образом, скоростной режим 2800/1800 об/мин является оптимальным для получения гранул с высокой прочностью.

В таблице 2 представлены результаты определения механической прочности двух фракций гранул, полученных в режиме гранулирования 2800/1800 об/мин. Более прочными являются мелкие гранулы размером 1–2 мм, количество разрушенных гранул составило 26 %. Для гранул размером 2–3 мм сумма разрушенных гранул составила 42 %.

Таблица 2. Прочность серпентинитомagnesита в зависимости от крупности гранул.
 Table 2. The serpentinite-magnesite pellets' strength in dependance on the granule size.

$\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$, об/мин	Размер исходных гранул, мм	Размер фракции, мм			Σ разрушенных гранул, %
		2–3	1–2	Менее 1	
		Содержание частиц с размером, мм (%) в материале после испытания на прочность			
2800/1800	2–3	58	22	20	42
	1–2	–	74	26	26

Гранулометрический анализ гранулированного серпентинитомagnesита

Подбирая режим гранулирования необходимо учитывать не только прочностные характеристики полученных гранул, но и выход готового продукта. Для определения размера полученных гранул провели ситовой анализ материалов, полученных в двух сериях эксперимента. С точки зрения прочности гранул оптимальными являются скорость гранулирования 2800 об/мин и скорость опудривания 1800 об/мин. В первой серии изменяли скорость опудривания, а во второй – скорость вращения ротора при гранулировании. Результаты гранулометрического анализа представлены на рисунке 1. Качество материалов оценивали по количеству гранул с размером 2–3 мм и негранулированного остатка.

В первой серии наибольшее количество крупных гранул (2–3 мм) получено при соблюдении режима, оптимального с точки зрения прочностных свойств, а именно при $\omega_{\text{гран}} = 2800$ об/мин

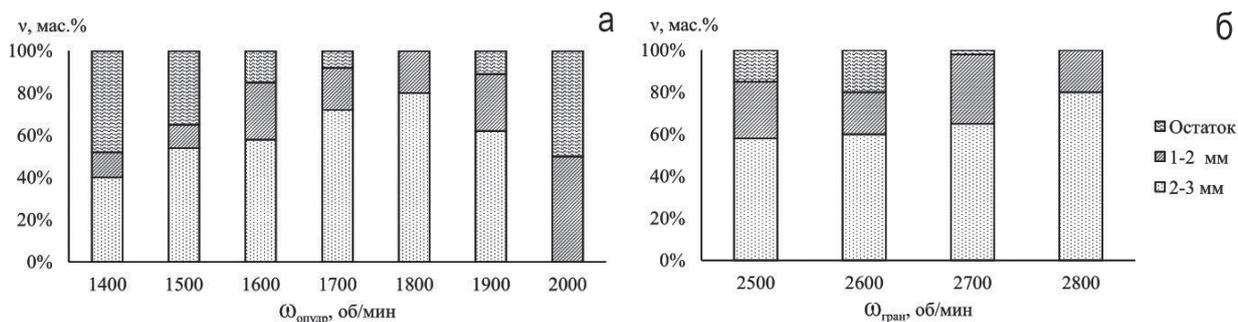


Рис. 1. Фракционный состав гранулированного серпентинитомагнетита в зависимости от скоростного режима: а – изменение скорости при опудривании ($\omega_{\text{гран}} = 2800$ об/мин), б – изменение скорости при гранулировании ($\omega_{\text{опудр}} = 1800$ об/мин).

Fig. 1. Particle-size composition of granular serpentinite magnesite depending on the speed mode: a – speed change during dusting ($\omega_{\text{gran}} = 2800$ rpm), b – speed change during granulation ($\omega_{\text{powder}} = 1800$ rpm).

и $\omega_{\text{опудр}} = 1800$ об/мин (рис. 1 а). В данном опыте несгранулированный материал отсутствует. С уменьшением и увеличением скорости опудривания по сравнению с оптимальным значением уменьшается выход крупных гранул и увеличивается количество остатка.

При высокой $\omega_{\text{опудр}}$ порошок, поступающий на опудривание, не успевает налипать на поверхность гранул, что приводит к получению мелких гранул размером менее 2 мм. Уменьшение скорости ротора при опудривании приводит к слипанию гранул между собой с образованием агломератов, состоящих из двух – четырех частиц. Таким образом, скорость лопастей недостаточно высока, что сказывается на качестве готового продукта.

Во второй серии при постоянной скорости ротора при опудривании 1800 об/мин снижение $\omega_{\text{гран}}$ в процессе образования зародышей и формирования гранул также приводит к уменьшению количества гранул размером 2–3 мм и остатка (рис. 1 б). Следует отметить, что снижение $\omega_{\text{гран}}$ до 2700 об/мин сказывается на фракционном составе незначительно. При данном режиме выход гранул 2–3 мм – 65 %, гранул 1–2 мм – 33 %, остатка – 2 %. Снижение $\omega_{\text{гран}}$ до 2500 и 2600 об/мин привело к образованию гранул размером (%): 2–3 мм – 58 и 60; 1–2 мм – 27 и 20 % и остатка – 15 и 20 % соответственно.

При использовании режима гранулирования 2800/1800 об/мин можно получить не только гранулы с высокой прочностью, но и с оптимальным гранулометрическим составом. Выход гранул размером более 2 мм – 80 %, а фракции 1–2 мм – 20 %, без образования остатка.

Морфологические характеристики и поверхностные свойства гранул серпентинитомагнетита

Внешний вид и морфологические характеристики полученных гранул представлены на рисунке 2. Примеси железа в материале придают гранулам рыжую окраску, форма гранул близка к сферической (рис. 2 а). В процессе формирования вязущей композиции частицы серпентина образуют равномерно уплотненную однородную структуру (рис. 2 в). Визуально можно наблюдать изменение морфологии полученных образцов серпентинитомагнетита в зависимости от выбранного режима гранулирования. Если для образцов при скорости $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}} = 2800/1800$ об/мин частицы имеют сферическую форму, то в скоростном режиме гранулирования 2800/1400 об/мин гранулы состоят из двух или трех «субгранул» (рис. 2 б, г). Во втором случае скорость лопастей ротора при опудривании гранул настолько низка, что в процессе налипания мелких частиц на поверхность образованных зародышей гранул не наблюдается уплотнение материала, из-за чего увеличивается вероятность процесса агломерации гранул при столкновении их друг с другом.

Анализ изотерм адсорбции азота на полученных из серпентинитомагнетита гранул показал, что в образцах преобладают мезопоры (табл. 3). Режим гранулирования оказывает влияние на пористость полученных образцов. При увеличении размера гранул закономерно уменьшается их удельная поверхность, например, для режима 2800/1800 об/мин с 7.9 до 6.7 м²/г, для гранул 1–2 и 2–3 мм соответственно. Снижение $\omega_{\text{опудр}}$ с 1800 об/мин до 1500 об/мин привело к увеличению удельной по-

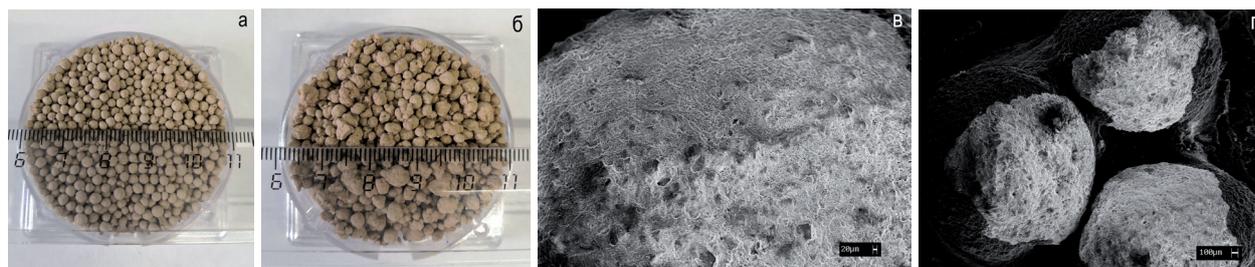


Рис. 2. Внешний вид гранул, полученных при $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$ (об/мин): а – 2800/1800, б – 2800/1400; микроизображения гранулированного серпентинитомagnesита: в – текстура поверхности, г – «субгранула», полученная при $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$ 2800/1400 об/мин.

Fig. 2. The appearance of granules obtained at $\omega_{\text{gran}}/\omega_{\text{powder}}$ (rpm): а – 2800/1800, б – 2800/1400; microimages of serpentine-magnesite pellets: с – surface texture, d – «sub-pellet», obtained at $\omega_{\text{gran}}/\omega_{\text{powder}}$ 2800/1400 rpm.

верхности гранул в 2–2.5 раза. При слишком низкой скорости опудривания гранулы становятся рыхлыми, неправильной формы и состоят из нескольких «субгранул».

Таблица 3. Поверхностные свойства гранулированного серпентинитомagnesита.

Table 3. The surface properties of granular serpentine-magnesite.

$\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$, об/мин	Размер гранул, мм	S*, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	r*, нм
2800/1800	2–3	6.7	0.01	6.7
2800/1500		16.6	0.04	9.4
2800/1800	1–2	7.9	0.01	7.2
2800/1500		17.4	0.04	10.3

* S – удельная поверхность, r – радиус пор.

Выводы

Установлено, что на качество и количество гранул серпентинитомagnesита, полученных при использовании турболопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ-020, оказывают влияние скорость вращения лопастей ротора как в процессе образования гранул, так и при опудривании. Процесс гранулирования в большей степени зависит от скорости опудривания, чем от скорости вращения ротора при образовании гранул. Недостаточная скорость вращения лопастей приводит к образованию «субгранул» состоящих из 2–3 частиц, что увеличивает пористость и снижает прочность полученных образцов. В зависимости от поставленной задачи можно контролировать качество и количество получаемых гранул изменяя $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$. При скоростном режиме гранулирования 2800/1800 об/мин были получены гранулы серпентинитомagnesита с высокой прочностью и оптимальным гранулометрическим составом (без образования остатка), а также с максимальным выходом гранул размером 2–3 мм.

Работа выполнена в рамках темы НИР (FMEZ-2022-0022 1021052404508-0122022400093-9) и частично поддержана из средств грантов РФ (№ 21-77-10111).

Литература

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям и специальностям : [в 2 кн.]. М. Изд-во: Физматкнига. 2006. С. 1474–1490.
2. Иванова Т.К., Кременецкая И.П., Гуревич Б.И. Получение и технологические характеристики гранулированного магнезиально-силикатного реагента // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 1. С. 2–10.
3. Иванова Т.К., Слуковская М.В., Мосендз И.А., Красавцева Е.А., Максимова В.В., Канарейкина И.П., Широкая А.А., Кременецкая И.П. Модифицированные материалы на основе слоистых силикатов как мелиоранты для ремедиации подзола техногенной пустоши // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агротомия и животноводство. 2021. Т. 16. № 4. С. 370–388. <https://doi.org/10.22363/2312-797X-2021-16-4-370-388>.

4. Казаков А.И. Современное оборудование и технологии для гранулирования сыпучих материалов. Сыпучие материалы и технологии их переработки // Международный симпозиум 12 мая. М. 2016. С. 2–5.
5. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М. Изд-во: Химия. 1982. 272 с.
6. Кременецкая И.П., Гуревич Б.И., Иванова Т.К., Лащук В.В., Бубнова Т.П. Вяжущие свойства метасерпентина // Техника и технология силикатов. 2014. Т. 21. № 2. С. 9–16.
7. Кременецкая И.П., Иванова Т.К., Гуревич Б.И., Новиков А.И., Семушин В.В. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магниально-силикатным реагентом // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. 2021. Т. 24. № 1. С. 118–130. <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2021-24-1-118-130>.
8. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М. Изд-во: Металлургия. 1983. С. 16–17.
9. Столбоушкин А.Ю., Иванов А.И., Зоря В.Н., Стороженко Г.И., Дружинин С.В. Особенности грануляции техногенного и природного сырья для стеновой керамики // Строительные материалы. Май. 2012. С. 85–89.
10. Ivanova T.K., Kremenetskaya I.P., Novikov A.I., Semenov V.G., Nikolaev A.G., Slukovskaya M.V. In Situ Control of Thermal Activation Conditions by Color for Serpentes with a High Iron Content // Materials. 2021. V. 14. N° 21. P. 6731. <https://doi.org/10.3390/ma14216731>.
11. Kelbaliyev G.I., Samedli V.M., Samedov M.M. Modelling of granule formation process of powdered materials by the method of rolling, Powder Technology. 2009. V. 194. N° 1–2. P. 87–94, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.03.028>.
12. Muralidhar P., Bhargav E., Sowmya C. Novel techniques of granulation: a review // International research journal of pharmacy. 2016. V. 7 (10). P. 8–13. <https://doi.org/10.7897/2230-8407.0710114>.
13. Saikh MAA. A technical note on granulation technology: A way to optimise granules // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. 2013. V. 4(1). P. 55–67.
14. Shanmugam S. Granulation techniques and technologies: recent progresses // Bioimpacts. 2015. V. 5(1) P. 55–63. <https://doi.org/10.15171/bi.2015.04>.