

УДК 661.634.222

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ФОСФОРИТНОЙ МЕЛОЧИ

Петропавловский И.А., Почталкина И.А.,

Российский химико-технологический университет им.Д.И. Менделеева

Жантасов К.Т., Бишимбаев В.К., Бажирова К.Н.,

Южно-Казахстанский государственный университет им М. Ауезова

Дормешкин О.Б.

Белорусский государственный технологический университет

ФОСФОРИТНАЯ МЕЛОЧЬ, МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ, УСВОЯЕМЫЕ ФОРМЫ ФОСФАТОВ.

Исследован процесс механической активации (МА) фосфоритной мелочи – некондиционного по химическому и гранулометрическому составу минерального сырья. В образцах после МА установлено значительное увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 , что связано с кристаллодеформационными процессами и снижением энергии активации растворения фосфатного минерала. Приведены результаты химического анализа исходного и продукционного материалов, данные по удельной поверхности и дисперсному составу с использованием современных анализаторов. Показано, что продукт значительно превосходит по агрохимической эффективности обычную фосфоритную муку и может являться компонентом комплексных фосфорсодержащих удобрений.

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF MECHANICAL ACTIVATION OF PHOSPHATE FINES

SHALLOW PHOSPHORITE, MECHANICAL ACTIVATION, DIGESTIBLE FORM OF PHOSPHATES.

The process of mechanical activation (MA) phosphate fines - substandard in chemical and granulometric composition of minerals was investigated. In samples after MA found a significant increase in digestible form P_2O_5 was found. That is associated with the processes of deformation of crystals and decrease the activation energy of dissolution of phosphate mineral. The results of chemical analysis of the starting material and the product information on specific surface and disperse composition using modern analyzers are presented. The product is significantly superior to the efficiency of conventional agrochemical phosphate fertilizer and may be a component of complex fertilizer phosphorus.

Проблема утилизации и рационального использования некондиционных фосфоритов имеет экологический и экономический аспекты. Это ликвидация крупномасштабных отходов и использование их в качестве удобрительных продуктов. Для повышения содержания усвояемого растениями фосфора в удобрениях интерес представляют бескислотные методы переработки, позволяющие расширить фосфатную сырьевую базу за счет переработки некондиционного

сырья и не образующие отходов производства. Перспективным в этом плане представляется применение механической и механохимической активации фосфатного минерала за счет использования энергии от интенсивного измельчения природных фосфатов [1-3]. При этом подведение избыточной свободной энергии ведёт к возникновению дефектов и нарушению кристаллической структуры фосфатных минералов, фазовым переходам и даже твердохимическим реакциям [3, 8]. Более ярко ука-

Таблица 1. Химический состав исходной фосфоритной мелочи

Определяемые компоненты	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	F	CO ₂
Содержание, масс. %	20,89	20,73	2,58	35,82	3,11	1,68	2,14	6,12

занные эффекты проявляются на примере карбонатзамещенных фосфоритов, уже имеющих природную дефектность и деформацию кристаллической решётки [4].

Исходя из сказанного, фосфоритная мелочь представляется перспективным объектом для механоактивации с получением удобрительного фосфорсодержащего продукта.

По существующей технологии при электротермическом производстве фосфора применяется только кусковой фосфорит, а при предварительной подготовке фосфоритной руды (дробление, измельчение, классификация и др.) образуются отходы в виде мелочи (фракции, которые в больших объемах, до 0,66 т/т продукта, накапливаются в отвалах [5, 6]. Вопросы рационального использования фосфоритной мелочи однозначного рационального решения на настоящий момент не нашли.

Самым простым способом переработки труднообогатимых и некондиционных природных фосфатов на минеральные удобрения является получение фосфоритной муки путем тонкого их измельчения в типовых дробилках. Фосфорные соединения в природных фосфатах находятся в виде гидроксил-, карбонат-, фторапатита, фосфатную основу которых составляет Ca₃(PO₄)₂ с изоморфными включениями в кристаллическую решетку ионов CO₃²⁻, OH⁻, Mg²⁺ и др. Эти соединения фосфора труднорастворимы в воде, слабых кислотах, имитирующих почвенные растворы, и поэтому малодоступны для большинства сельскохозяйственных культур [7, 8]. Вследствие этого фосфоритная мука является хоть дешевым и доступным, но низкоэффективным минеральным удобрением, так как содержит фосфор в трудно извлекаемой растениями форме.

Указанные обстоятельства способствовали развитию направления механической и механохимической активации фосфатного сырья [5-8].

В задачу настоящего исследования входило изучить эффекты механоактивации некондиционного сырья – фосфоритной мелочи с целью ее утилизации в производстве минеральных фосфорных удобрений.

Практически механическая активация фосфорита заключается в тонком измельчении, осуше-

ствляемом в помольных установках - активаторах, характеризующихся высокой энергонапряженностью. Это обеспечивает интенсивное воздействие ударной энергии на частицы фосфата, при котором и происходит деформирование его кристаллической структуры, возрастает степень ее аморфности, увеличивается удельная поверхность.

Разными авторами [9-12] показано, что метод МА фосфатного сырья может рассматриваться в ряде случаев как весьма перспективный способ повышения эффективности использования низкосортных фосфоритов к которым можно отнести и некондиционную фосфоритную мелочь.

Нами проведены исследования механической активации некондиционной по химическому и гранулометрическому составу фосфоритной мелочи руды месторождения Жанатас Каратауского фосфоритоносного бассейна Казахстана, химический состав которой представлен в *таблице 1*.

Механическая активация проводилась с использованием планетарной мельницы «Pulverisette» (фирмы «Fritsch», Германия).

Определение усвояемого пентаоксида фосфора проводили с использованием 2%-ного раствора лимонной кислоты в соответствии с ГОСТ 20851.2-75 методом дифференциальной колориметрии фосфорнованадиевомолибденового комплекса на фотоэлектроколориметре КФК-2МП при длине волны (λ), равной 440 нм.

Экспериментальные исследования проводили при следующих условиях. В качестве мелющих при МА тел использовались стальные шары диаметром 4 мм с общей массой 100 г. Скорость вращения барабана – 400 об/мин. Шаровая загрузка определялась как отношение массы мелющих тел к массе активируемого материала (m_ш:m_м) и составляла 10:1.

После механической обработки образцы активированной фосфоритной мелочи анализировались и результаты сравнивались с данными исходных образцов. Зависимости содержания лимоннорастворимой формы пентаоксида фосфора в фосфоритной мелочи от времени активации приведены на *рисунке 1*.

Из приведенных данных видно, что в активированных образцах имеет место значительное увеличение содержания усвояемой лимоннораствори-

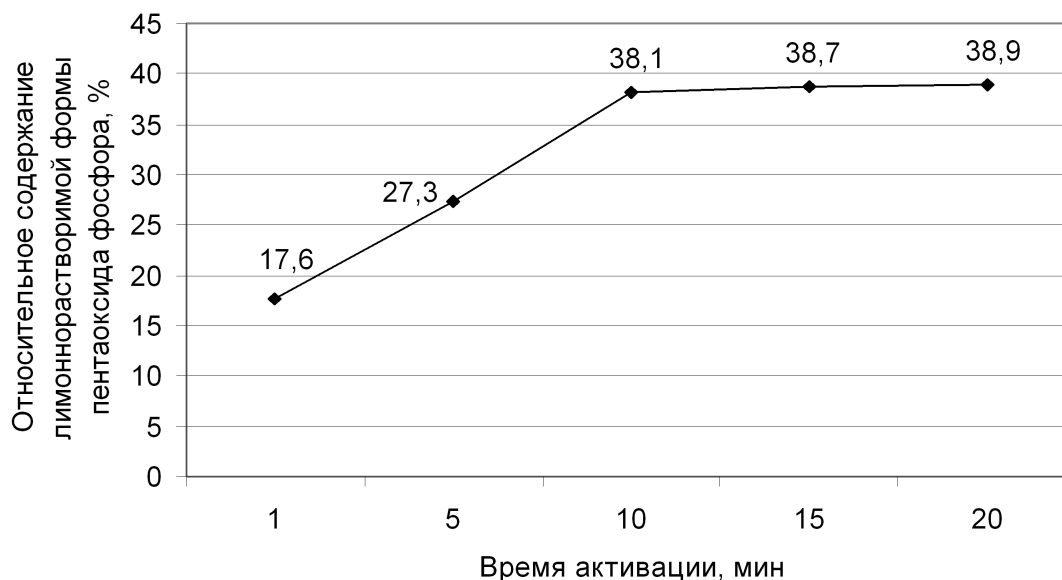


Рис. 1. Зависимость содержания лимоннорастворимой формы фосфора в фосфоритной мелочи от времени механической активации

мой формы P_2O_5 , что свидетельствует о существенном влиянии МА на возрастание скорости реакции взаимодействия их с 2%-й лимонной кислотой. Максимальный относительный эффект состоит в повышении с 17,6% до 38,1% лимоннорастворимой формы P_2O_5 при 10 мин активации.

Выполнены исследования удельной поверхности и дисперсного состава активированной фосфоритной мелочи. Проба фосфоритной мелочи (200г) была предварительно измельчена до прохождения через сито с размером ячейки $0,16 \times 0,16$ мм. После измельчения половина пробы (100г) была подвергнута механической активации при установленных выше параметрах процесса МА.

Для измерения удельной поверхности применяли прибор ПСХ-8А. Метод основан на измерении гидравлического сопротивления слоя порошкообразного материала при фильтрации через него потока воздуха под пониженным давлением.

Результаты определения удельной поверхности показали, что в процессе МА образца фосфоритной мелочи фракции $<0,16$ мм его удельная поверхность возрастает с $0,25$ м²/г до $0,86$ м²/г, т.е. в 3,5 раза.

Результаты исследования дисперсного состава и размеров частиц активированной фосфоритной мелочи на лазерном анализаторе «Analizette 22» (фирмы «MicroTec Fritsch GmbH», Германия) представлены на *рисунке 2 (а, б)*. Активированный образец представляет собой полидисперсный материал, в котором значительную часть составляет тонкодисперсная фракция от 0,5 до 10 мкм, тогда

как в неактивированном фосфорите преобладает фракция 5-50 мкм.

Таким образом, проведенные в лабораторных условиях эксперименты указывают на весьма высокую эффективность МА фосфоритной мелочи, выражающуюся в существенном увеличении содержания в ней усвояемого пентаоксида фосфора и удельной поверхности активированного продукта, который значительно превосходит по агрохимической эффективности фосфоритную муку стандартного помола. Повышение содержания усвояемой формы P_2O_5 указывает на то, что механоактивированная фосфоритная мелочь может стать также эффективным компонентом комплексных фосфорсодержащих удобрений.



Библиография

- Егоров И.И., Векшин В.В., Бацуев А.А. Активированные фосфаты Иркутской области - эффективные удобрения. Иркутск: СО АН СССР, 1988, 151 с.
- Кочетков С.П., Зорихина З.А., Клевцов М.Г. О превращении фосфатов кальция виброизмельчением в мокром режиме // Журнал прикладной химии. 1975, Вып. 2, С. 252-257.
- Чайкина М.В. Физико-химические основы механической активации сложных фосфатсодержащих систем и их прикладные аспекты: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 1996, 37 с.
- Lehr J.K. Proc. 17th Ann. meet. Fert. // Jnd Aound Table. 1967.
- Технология фосфора. /Под ред. В.А.Ершова. Л.: Химия, 1979, 336 с.
- Сборник удельных показателей образования отходов производства и потребления. М., 1999, 65 с.

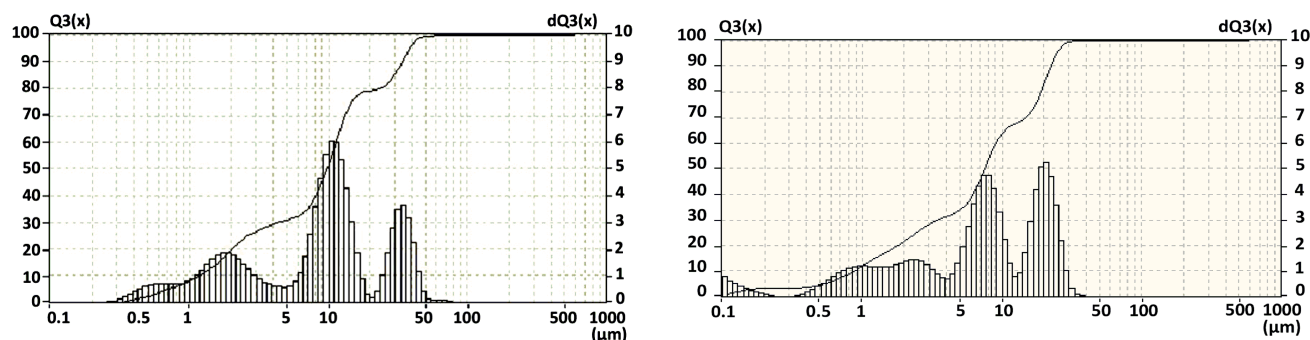


Рис. 2. Дисперсионные спектры образцов фосфоритной мелочи: а) – неактивированный; б) – активированный

7. Агрохимия / Под ред. Б.А.Ягодина. М.: Агропромиздат, 1989, 639 с.
8. Доржиева С.Г. Закономерности изменения физико-химических свойств природных фосфатов при механической активации с добавками: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2005, 22 с.
9. Чайкина М.В. Механохимический метод переработки некондиционных фосфатных руд // Специальные методы обогащения руд горнохимического сырья. Труды ГИГСХ, 1985, Вып. 68, С. 121-136.
10. Paudert R., Heinicke G., Phothig R. Phosphordungemittel durch tribomechanische Aktivierung von apatitschen Phosphaten // Chem. Technik. 1978, Bd. 30, no. 9, pp. 470-475.
11. Temuujin J., Mijidsuren A., Erdentuya T. Characterisation of mechanically activated Aldarkhaan (Mongolia) phosphorite // Химия в интересах устойчивого развития. 1999, Вып. 7, С. 725-735.
12. Usmanov Kh., Chernyakova R., Dzhushipbekov U. Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites // Perspectives of Innovations, Economics & Business, Volume 6, Issue 3, 2010, pp. 135-137.

References

1. Egorov I.I., Vekshin V.V., Batsuev A.A. Activated phosphates Irkutsk region - effective fertilizers. Irkutsk: AN SSSR, 1988, 151 p.
2. Kochetkov S.P., Zorihina Z.A., Klevtsov M.G. Conversion of calcium phosphates vibroizmelcheniem wet mode // Journal of Applied Chemistry. 1975, Vol. 2, pp. 252-257.
3. M. Chaikina. Physico-chemical basis of mechanical activation of phosphate complex systems and its applications: Author. dis. ... Doctor. chem. Sciences. Novosibirsk, 1996, 37 p.
4. Lehr J.K. Proc. 17th Ann. meet. Fert. // Jnd Aound Table. 1967.
5. Phosphor technology. / Ed. V.A. Ershova. L.: Chemistry, 1979, 336 p.
6. Collection of specific indicators of waste production and consumption. M., 1999, 65p.
7. Agrochemicals / Ed. B.A. Yagodina. M.: Agropromizdat, 1989, 639 p.
8. Dorzhieva S.G. Patterns of change in physico-chemical properties of natural phosphates under mechanical activation with additives: Author. dis. ... Cand. chem. Sciences. Irkutsk, 2005, 22 p.
9. M. Chaikina Mechanochemical processing of phosphate ores substandard // Special methods of ore dressing mining and chemical raw materials. GIGSKH Proceedings, 1985, Vol. 68, pp. 121-136.

10. Paudert R., Heinicke G., Phothig R. Phosphordungemittel durch tribomechanische Aktivierung von apatitschen Phosphaten // Chem. Technik. 1978, Bd. 30, no. 9, pp. 470-475.
11. Temuujin J., Mijidsuren A., Erdentuya T. Characterisation of mechanically activated Aldarkhaan (Mongolia) phosphorite // Химия в интересах устойчивого развития. 1999, Вып. 7, С. 725-735.
12. Usmanov Kh., Chernyakova R., Dzhushipbekov U. Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites // Perspectives of Innovations, Economics & Business, Volume 6, Issue 3, 2010, pp. 135-137.

Авторы

Петропавловский Игорь Александрович
 Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, д.т.н., профессор кафедры «Технология неорганических веществ»
 Россия, 125047, г.Москва, Миусская пл., д.9
 e-mail: ipetropavlovsky@gmail.com

Почиталкина Ирина Александровна
 Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, к.т.н., доцент кафедры «Технология неорганических веществ»
 Россия, 125047, г.Москва, Миусская пл., д.9
 e-mail: pochitalkina@list.ru

Жантасов Курманбек Тажмаханбетович
 Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология неорганических веществ»
 Казахстан, 160011, г.Шымкент, пр. Тауке хана, 5
 e-mail: k_zhantasov@mail.ru

Бишимбаев Валихан Козыкеевич
 Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, академик НАН РК, д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ»
 Казахстан, 160011, г.Шымкент, пр. Тауке хана, 5

Бажирова Камшат Нурлыбековна
 Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, докторант Ph.D.
 Казахстан, 160011, г.Шымкент, пр. Тауке хана, 5
 e-mail: kamshat1987@inbox.ru

Дормешкин Олег Борисович
 Беларусский государственный технологический университет, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология неорганических веществ»
 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,
 e-mail: dormeshkin@yandex.by