

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФОРИТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВЫХ ОБЕСФТОРЕННЫХ ФОСФАТОВ И НРК-УДОБРЕНИЙ

In work the role of phosphorus for animals and plants, and as need for fodder phosphates and complex phosphorus containing fertilizers is shown. The alternative way of processing of natural phosphates the phosphorus of containing mixes based on mechanochemical activation is offered with the purpose of reception of fodder phosphates and complex NPK-fertilizers. Influence of mechanochemical activation on decrease in temperature of hydrothermal roasting and increase in the relative maintenance of the acquired form of phosphorus in the activated samples is shown. So after preliminary mechanochemical activation phosphorus of containing mixes the temperature of hydrothermal roasting has been reduced up to 900°C, thus the maintenance of fluorine in the received samples has made less than 0,2%. At reception complex NPK-fertilizers a method of mechanochemical activation the relative maintenance of the acquired form of phosphorus increases up to 98%. Carried out agrochemical tests of the turned out experimental batches complex NPK-fertilizers have shown their high efficiency.

Введение. Фосфор является одним из основных структурных элементов живого организма. Он входит в структуру нуклеиновых кислот, которые служат носителями генетической информации, регулирует биосинтез белка и иммунитет. Фосфор участвует во всех обменных процессах. Дефицит его в рационе ведет к снижению резистентности живой массы, ухудшению молочной продуктивности, нарушению репродуктивных способностей. По значению в питании животных соединения фосфора занимают второе место после белка [1].

Не менее важную роль фосфор играет и для растений. Урожайность сельскохозяйственных культур до известных пределов находится в прямой зависимости от количества удобрений, вносимых на единицу обрабатываемой площади.

Современное растениеводство и животноводство Республики Беларусь испытывает острый недостаток в фосфорсодержащих удобрениях и кормовых добавках. По данным Главного управления интенсификации животноводства и мясомолочной промышленности РБ, потребность животноводства в кормовом монокальцийфосфате составляет 110 тыс. т в год, в том числе комбикормовой промышленности – 20 тыс. т. Потребность в фосфорных удобрениях в РБ оценивается сегодня на уровне 120 тыс. т P_2O_5 .

Задача переработки природных фосфатов в кормовые добавки заключается в получении таких соединений, из которых фосфор легко усваивается растениями и животными. При этом важно, чтобы продукты содержали как можно большее количество P_2O_5 и минимальное количество балластных и, в особенности, вредных компонентов. Кроме того, содержание фтора в кормовых добавках не должно превышать 0,2%.

В настоящее время подавляющее большинство методов переработки фосфорсодержащего сырья на минеральные удобрения и кормовые

обесфторенные фосфаты (КОФ) либо являются энергоемкими (термические), либо требуют использования неорганических кислот, что приводит к образованию трудно утилизируемого отхода – фосфогипса [2].

Единственный производитель фосфорных удобрений в РБ – ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) – ориентирован на переработку апатитового концентрата Российской Федерации (РФ). Цены на апатитовый концентрат в последнее время резко возросли и достигли в январе 2008 г. 306 дол. США за 1 т (январь 2007 г. – 85 дол. США за 1 т). Как следствие, резко возросли цены и на фосфорсодержащие удобрения (стоимость удобрения марки 16 : 16 : 16 в настоящее время составляет 525 дол. США за 1 т). Это, в свою очередь, привело к тому, что большинство республиканских сельхозпроизводителей не в состоянии приобрести эти удобрения. Собственного производства КОФ в РБ вообще нет, поэтому актуальным является вопрос разработки простой, неэнергоемкой технологии получения этого продукта.

Одним из возможных вариантов, альтернативным традиционной переработке фосфорсодержащего сырья, мог бы явиться способ, основанный на механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов [3].

Сущность механохимической активации заключается в иницировании, ускорении химических превращений при наложении на реагирующие вещества механического воздействия, вызывающего деформацию структуры твердых реагентов. Пластическая деформация твердого тела приводит к накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакцию способность. Использование этого эффекта в химической технологии позволит заметно ускорить реакции с участием твердых веществ, а также снизить температуру процесса [4, 5].

Повышение реакционной способности в результате механической активации можно рас-

смагивать как один из методов получения твердых веществ в метастабильной, активной форме. Поскольку химические реакции с участием твердых веществ, в зависимости от особенностей их механизма, по-разному чувствительны к различным дефектам, задача активации состоит не только в том, чтобы произвести накопление дефектов вообще, но и получить именно тот вид дефектов, который необходим для данной реакции. Эта цель может быть достигнута как подбором условий механического воздействия на кристалл (энергия воздействия, длительность, соотношение между давлением и сдвигом, температура обработки, состав окружающей атмосферы), так и учетом особенностей строения кристалла, характера химической связи, его прочностных характеристик и т. д. [4, 5].

Результаты и их обсуждение. Исследованиями, проведенными ранее на кафедре технологии неорганических веществ Белорусского государственного технологического университета (ТНВ БГТУ), было установлено, что наиболее эффективными являются активаторы ударно-стирающего типа, поэтому в данной работе в качестве их были использованы планетарная и барабанная шаровые мельницы.

Анализ фосфатносырьевого рынка, с точки зрения белорусского производителя, показал, что наиболее реально при получении комплексных NPK-удобрений и КОФ использовать либо фосфориты ближнего зарубежья (Кингисеппский, Полпинский, Верхнекамский, Егорьевский), либо разрабатывать и осваивать собственные месторождения (Мстиславльское, Лобковичи, Ореховское, Приграничное).

В данной работе представлены результаты исследований, где в качестве фосфорсодержащего компонента использовался первичный концентрат Полпинского месторождения (г. Брянск, РФ).

Термодинамический анализ системы Полпинский фосфорит – экстракционная фосфорная кислота – вода, проведенный с помощью программного комплекса Астра-4 [6], показал, что обесфторивание термодинамически вероятно при температурах более 1200°C.

Этот же порядок температур (1200°C) обесфторивания был зафиксирован и при изучении процесса обесфторивания для неактивированных фосфорсодержащих смесей на экспериментальной лабораторной установке.

Экспериментальное исследование возможности снижения температуры обесфторивающего обжига при получении КОФ позволило установить, что предварительная механохимическая активация фосфоритсодержащей смеси снижает температуру обжига на ~300°C.

В рамках данного исследования было проведено калориметрическое определение тепло-

вого эффекта процесса растворения активированного и неактивированного фосфоритов.

Опыты проводили в калориметре с изотермической оболочкой. Растворителем служила соляная кислота (концентрация 5 мас. дол. %). Константу калориметра определяли электрическим методом.

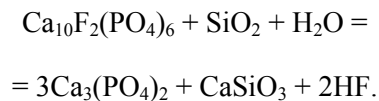
Данные эксперимента показали, что процесс растворения как активированного, так и неактивированного фосфорита сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Причем при растворении активированного фосфорита теплоты выделяется приблизительно на 12–19% больше, чем при растворении неактивированного (навески образцов были одинаковыми).

Поскольку для обоих образцов фосфорита величины энергии гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}$) и энергии реакции взаимодействия ионов с HCl (ΔH) одинаковые, различие в теплотах растворения обусловлено различием величин изменения энтальпии процессов разрушения кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{разр}}$). $\Delta H_{\text{разр}}$ кристаллической решетки активированного фосфорита меньше, чем неактивированного. Это вполне объяснимо, так как в процессе механического активирования твердое тело претерпевает сначала упругую, а затем пластическую и разрушающую деформацию. Результат этого явления – уменьшение величины $\Delta H_{\text{разр}}$.

Поскольку в результате механического активирования внутренняя энергия твердого тела увеличивается, было выдвинуто предположение, что термодинамические характеристики активированного вещества отличаются от неактивированного фосфорита; при этом теплоемкость активированного несколько меньше теплоемкости неактивированного.

В реальных условиях активированная система в результате процессов релаксации приходит в равновесие с окружающей средой, но часть энергии, полученной в результате активации, остается и приводит к изменению термодинамических свойств.

В качестве иллюстрационного примера был проведен термодинамический анализ реакции



Учитывая то, что при растворении активированного фосфорита в соляной кислоте теплоты выделяется больше, чем при растворении неактивированного, а также на основании выше выдвинутого предположения было уменьшено значение коэффициента a (1) в активированном фосфорите (для SiO_2 и $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) на 15%. Результаты расчетов по изменению энергии Гиббса для активированных и неактивированных фосфоритов приведены в виде графиков на рисунке.

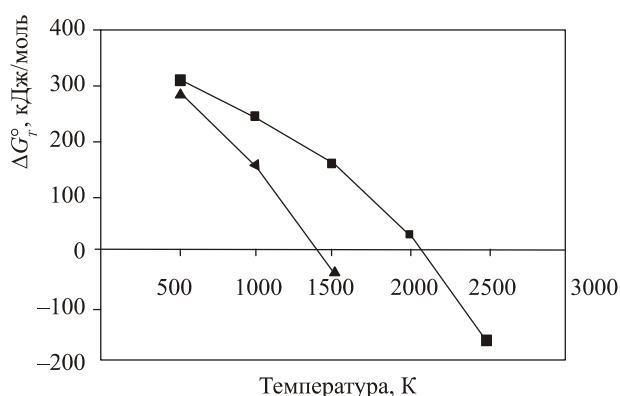


Рисунок. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для активированных (▲) и неактивированных (■) фосфоритов

Расчет изменения энергии Гиббса проводили по формуле (2).

$$c_p = a + bT + cT^2. \quad (1)$$

Для $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$:

$$c_p = 946,38 + 120,91 \cdot 10^{-3} \cdot T - 204,4 \cdot 10^5 \cdot T^2 [7].$$

Для SiO_2 (α-кварц):

$$c_p = 46,98 + 34,33 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,3 \cdot 10^5 \cdot T^2 [7].$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c). \quad (2)$$

Из графиков на рисунке видно, что уменьшение теплоемкости приводит к заметному изменению условий протекания приведенной выше реакции и температура (при $\Delta G_T^0 = 0$) заметно ниже, чем для реакции с участием исходного сырья. Похожий результат мы наблюдали в экспериментах с активированным фосфоритом.

Другим направлением исследований было выявление механизма механохимической активации смесей фосфорита, сульфата аммония и (или) хлорида калия. В данном случае механохимическая активация приведенных выше смесей позволяет повысить относительное содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 с 22–53% до 79–93%, а в некоторых случаях и до 98%.

На основании проведенных исследований был разработан способ получения комплексных НПК-удобрений, основанный на механохими-

ческой активации фосфатной составляющей, который позволяет использовать дешевое, доступное, некondиционное фосфорсодержащее сырье. При механохимической активации фосфорита (в котором всегда присутствует кремнезем) в смеси с сульфатом аммония возможно внедрение анионов SiO_4^{4-} и SiO_4^{2-} в анионную подрешетку апатита на имеющиеся вакансии. При этом соблюдаются все правила изоморфного внедрения-замещения: близость анионных радиусов и принцип электронеutrальности:



В какой-то мере подтверждением выдвинутой гипотезы является то, что рентгенофазовый анализ исходной смеси (фосфорит – сульфат аммония) и продуктов ее активации указывает на постепенное исчезновение фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при сохранении фазового состава исходного фосфорита. Химический анализ указывает на незначительные потери азота (менее 5%) и отсутствие потерь серы. Продуктом такого механохимического взаимодействия может быть соединение типа вилькеит [8] $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)(\text{SO}_4)$, сохраняющее структуру исходного апатита, но имеющее уже несколько иные химические свойства, в частности большую растворимость.

Методом механохимической активации в лаборатории кафедры ТНВиОХТ БГТУ было разработано около 150 кг НПК-удобрения с различным соотношением полезных компонентов. Удобрение передано на агрохимические испытания в РУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси», где в условиях 2003–2004 гг. и было испытано на различных типах почв и при внесении под различные культуры. Методология проведения исследований основана на сравнении урожайности той или иной культуры при внесении стандартного удобрения (ст. у.) Гомельского химзавода, экспериментального НПК-удобрения (эксп. у.) и контрольной делянки без внесения удобрений. В табл. 1 приведены результаты двухгодичных испытаний комплексных НПК-удобрений.

Из представленной информации экспериментальное удобрение по эффективности немногим уступает стандартному, имея значительно меньшую себестоимость.

Таблица 1

Результаты полевых испытаний в БелНИИПА 2003–2004 гг.

Наименование культуры	Урожайность без удобрения, ц/га	Урожайность со ст. у., ц/га	Урожайность с эксп. у., ц/га
Яровая пшеница сорта Мунк	31,5	46,6	43,0
Гречиха сорта Смуглянка	8,2	14,8	14,4
Картофель	296,0	379,0	371,0
Картофель сорта Криница	296,1	421,0	396,0

Наименование культуры	Урожайность без удобрения, ц/га	Урожайность со ст. у., ц/га	Урожайность с эксп. у., ц/га
Яровой рапс	12,2	17,6	16,5
Пивоваренный ячмень	39,1	63,3	61,6

Таблица 2

Результаты производственных испытаний 2006–2007 гг.

Наименование культуры	Урожайность без удобрения, ц/га	Урожайность с эксп. у., ц/га
Картофель	270,0	305,0
Картофель (при внесении удобрения с микроэлементами)	270,0	336,0
Кукуруза	320,0	373,0
Яровой рапс	12,1	15,0
Кормовая свекла	140,0	250,0

Интересно сравнить, во что сельхозпроизводителю обойдется прирост урожая при внесении стандартного и экспериментального удобрения. Сравнение проводили по стоимости внесенного фосфора (P_2O_5). Прирост 1,0 ц урожая пшеницы обойдется для ст. у. – 5,5 дол. США на 1 ц; для эксп. у. – 3,17 дол. США на 1 ц. Таким образом, эксп. у. экономически эффективней ст. у. в 1,73 раза. Подобные расчеты, проведенные для картофеля и гречихи, указывают на еще большую эффективность. Для картофеля – 2,04, для гречихи – 2,11 раза.

При использовании комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений как стандартных, так и на основе фосфоритной муки не отмечено существенных различий в содержании клейковины в зерне яровой пшеницы, в химическом составе зерна пшеницы, гречихи и картофеля, а также в содержании крахмала, нитратов и товарности клубней картофеля.

На основании проведенных лабораторных исследований была разработана и изготовлена опытная установка по механохимической активации мощностью 50 кг/час.

В 2006–2007 гг. УО БГТУ совместно с ОДО «МЕХАНОХИМ», РБ, и ООО «АКРОН ИНВЕНТ», РФ, наработано более 6 т механохимически активированных удобрений различных марок. Их составы соответствовали рекомендациям РУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси» для последующего внесения под определенные культуры. Удобрения были переданы для производственных испытаний в различные СПК РБ. Испытания проводились на различных почвах, в различных климатических условиях, на следующих культурах: картофель, яровой рапс, кукуруза, кормовая свекла. Методология испытаний – сравнение урожайности той или иной культуры при внесении экспериментального удобрения и без внесения удобрения.

Проведенные испытания показали высокую эффективность вносимых удобрений (табл. 2).

Закключение. На основании проведенных экспериментальных и расчетных исследований можно сделать основной вывод – механохимическая активация фосфатной составляющей фосфоритов может не только являться эффективным способом усовершенствования традиционных методов переработки фосфатного сырья, но и представлять собой принципиально новое направление переработки низкокачественного фосфатного сырья.

Литература

1. Кармышов, В. Ф. Производство и применение кормовых фосфатов / В. Ф. Кармышов, Б. П. Соболев, В. Н. Носов. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
2. Эвенчик, С. Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик, А. А. Бродский. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
3. Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 56–60.
4. Авакумов, В. Г. Механохимические методы активации химических процессов / В. Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 256 с.
5. Молчанов, В. И. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
6. Пархоменко, В. Д. Процессы и аппараты плазмохимической технологии / В. Д. Пархоменко. – Киев: Высш. шк., 1979. – 256 с.
7. Соколов, М. Т. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / М. Т. Соколов, С. В. Антипов // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 1. – С. 20–24.
8. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Ван Везер. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 688 с.