

С.В. Антипов, аспирант; М.Т. Соколов, доцент

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

In work the influence preliminary mechanochemical activation on change of the contents of the acquired form of phosphorus is shown during reception of complex fertilisers, and also opportunity of decrease of temperature of hydrothermal removal of fluorine.

Одним из перспективных, но в настоящее время недостаточно изученных направлений интенсификации химического взаимодействия является механохимическая активация (МХА) компонентов реагирующей системы.

К механохимической активации можно отнести процессы, происходящие как в момент механической обработки, так и в результате ее: разложение и синтез веществ, ускорение химических реакций, увеличение скорости растворения, усиление каталитических свойств, изменение структуры и физико-химических свойств веществ, понижение температуры, необходимой для реагирования и спекания, и т. д. [1].

Исследованиями, проведенными на кафедре ТНВ и ОХТ БГТУ, было установлено, что механохимическая активация смеси фосфорита и сульфата аммония позволяет повысить относительное содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 с 22–53% до 79–93%, а в некоторых случаях и до 98%.

В качестве исходного сырья использовали фосфориты следующих месторождений: Мстиславского, Ореховского, Егорьевского, Верхне-Камского, Полпинского и Кингиссепского, а также сульфат аммония – побочный продукт производства капролактама на ГП РУП «ГПО Азот».

Общее содержание P_2O_5 и лимонорастворимой формы P_2O_5 в упомянутых выше фосфоритах приведено в табл. 1.

Таблица 1

Состав фосфоритов

Название фосфорита	Общее содержание P_2O_5 , % мас.	Содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 , % мас.
Полпинский	18,55	9,88
Кингиссепский	27,71	6,28
Верхне-Камский	21,83	7,76
Егорьевский	19,90	8,19
Мстиславский	15,27	7,91
Ореховский	17,20	9,23

Механохимическую активацию проводили в аппаратах различного типа:

- планетарной мельнице;
- барабанной шаровой мельнице;
- дисмембраторе;
- вибрационной мельнице.

Эффект от механохимической активации определяли по изменению растворимости P_2O_5 в 2%-ном растворе лимонной кислоты в соответствии с ГОСТ 20851.2-75.

Увеличение лимонорастворимой формы фосфора после обработки фосфоритной муки в дисмембраторе и вибрационной мельнице было незначительно (на 1–2% от общего содержания P_2O_5). Наилучший эффект был достигнут в планетарной мельнице (относительное содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 увеличилось на 10%).

Эффективность планетарных мельниц обусловлена высокой кинетической энергией мелющих тел, благодаря большой скорости их движения создающих высокие напряжения в активируемом веществе. Окружная скорость мелющих тел в период отрыва от барабана для планетарных аппаратов типа ЭИ-2-150 при ускорении $40 \text{ м}^2/\text{с}$ составляет $\sim 10 \text{ м/с}$ [2]. Таким образом, активация происходит за счет стесненного удара и перетирания, а также малой площади контакта при достаточно высокой скорости соударяющихся и трущихся шаров и частиц фосфорита.

Следует отметить, что общая рабочая поверхность с увеличением диаметра шаров снижается, толщина слоя вещества возрастает, что может влиять на кинетику обработки и снижать ее эффективность. Однако с увеличением диаметра шара возрастает давление одного шара, т. е. нормальная составляющая механического воздействия.

Согласно литературным данным [2], эффект активации возрастает с увеличением частоты ударов и при сокращении периода между ударами.

Вышеприведенные фосфориты подвергались механохимической активации в планетарной мельнице периодического действия, а также в присутствии сульфата аммония при массовом соотношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{S}=1:2$, $\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}=1:1$, $\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}=1:1,5$. Содержание лимонорастворимой формы P_2O_5 при этом увеличивалось. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты экспериментальных исследований

Фосфорит	Содержание, % мас. долей							
	Исходный фосфорит		Исх. фосфорит → 20 мин активации		Исх. фосфорит + сульфат аммония ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}=1:1$) → 20 мин активации		Исх. фосфорит + сульфат аммония ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}=1:1,5$) → 20 мин активации	
	P_2O_5 л. р, %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ л.р.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}, \%$	P_2O_5 л. р, %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ л.р.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}, \%$	P_2O_5 л. р, %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ л.р.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}, \%$	P_2O_5 л. р, %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ л.р.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}, \%$
Полпинский	9,88	53,3	11,10	59,8	9,17	93,1	7,94	98,9
Кингиссепский	6,28	22,7	11,12	40,1	9,48	79,0	5,70	60,9
Верхне-Камский	7,76	35,5	11,63	53,3	9,61	89,9	6,20	72,3
Егорьевский	8,19	41,2	12,67	63,7	9,18	89,5	6,47	78,3
Мстиславский	7,91	51,8	11,06	72,4	8,11	91,3	6,61	90,1
Ореховский	9,23	53,7	10,96	63,7	8,24	86,9	6,91	89,0

Была также проведена механохимическая активация Полпинской и Кингиссепской фосфоритной муки в смеси с сульфатом аммония и хлоридом калия (массовое соотношение $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{N}_2=1:1:1$) в барабанной шаровой мельнице. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 3

Результаты экспериментальных исследований

Фосфорит	Содержание, % мас. долей			
	Исх. фосфорит + сульфат аммония ($\text{P}:\text{S}=1:2$) → без активации		Исх. фосфорит + сульфат аммония ($\text{P}:\text{S}=1:2$) → 20 мин активации	
	P_2O_5 л.р, %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ л.р.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}, \%$	P_2O_5 л.р, %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ л.р.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}, \%$
Полпинский	10,03	64,0	10,78	68,7
Кингиссепский	7,88	36,6	10,08	46,4
Верхне-Камский	8,68	48,4	10,14	56,7
Егорьевский	8,61	51,9	11,0	66,2

Фосфорит	Содержание, % мас. долей			
	Исх. фосфорит + сульфат аммония (P:S=1:2) → без активации		Исх. фосфорит + сульфат аммония (P:S=1:2) → 20 мин. активации	
	P ₂ O ₅ л.р, %	$\frac{P_2O_{5\text{ л.р.}}}{P_2O_{5\text{ общ}}}, \%$	P ₂ O ₅ л.р, %	$\frac{P_2O_{5\text{ л.р.}}}{P_2O_{5\text{ общ}}}, \%$
Мстиславский	8,79	66,4	9,99	75,1
Ореховский	9,83	66,9	10,58	71,9

Таблица 4

Результаты экспериментальных исследований

Наименование смеси	Время обработки, мин					
	0	10	20	30	40	50
	Содержание P ₂ O ₅ уств / P ₂ O ₅ общ, %					
На основе Полпинской фосфоритной муки	67,69	79,76	82,37	83,31	84,62	84,38
На основе Кингиссепской фосфоритной муки	30,42	37,45	38,55	44,38	47,19	53,61

Как видно из табл. 4, Кингиссепский фосфорит подвергается активации в заметно меньшей степени, чем Полпинский. Это можно объяснить природой происхождения этих фосфоритов. Полпинский фосфорит относится к желваковому (конкреционному) типу фосфоритных руд, а Кингиссепский – ракушечниковому (оболовому) [3].

Исходя из представленных в табл. 2–4 результатов следует, что тип измельчителя-активатора играет немаловажную роль в процессе активации фосфорсодержащих смесей, т. е. существенно влияет на степень перехода фосфора в лимонорастворимую форму и на время активации.

Другим направлением проводимых работ было исследование возможности снижения температуры гидротермического обесфторивания в процессе получения кормовых фосфатов.

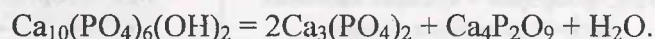
Кормовые обесфторенные фосфаты производят двумя способами: при температурах спекания или плавления. Выбор способа обесфторивания определяется составом и свойствами исходного сырья, в первую очередь температурами деформации и плавления. Гидротермическую переработку фосфатов, переходящих в жидкоплавкое состояние при высоких температурах (выше 1300 °С), осуществляют в спеке, а фосфатов, плавящихся ниже этой температуры, – в расплаве [3].

В настоящее время в промышленном масштабе реализовано два процесса получения кормовых обесфторенных фосфатов: твердофазный – во вращающихся печах и жидкофазный – в аппаратах циклонного типа.

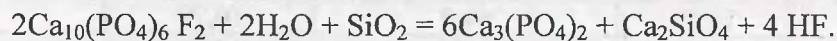
Процесс гидротермической переработки фторапатита происходит в две стадии. Вначале при 1400–1440 °С происходит изоморфное замещение фторапатита на гидроксилapatит:



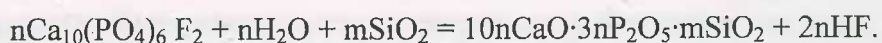
В дальнейшем под воздействием высокой температуры (выше 1440 °С) происходит разложение гидроксилapatита на три- и тетракальцийфосфат:



При наличии в шихте кремнезема гидроксилapatит разлагается на фосфат и силикат кальция:



Суммарная реакция процесса обесфторивания может быть представлена уравнением [3]:



В качестве объекта исследования в работе использовали фосфоритную муку Полпинского месторождения (содержание P_2O_5 – 18,5 %) и неупаренную экстракционную фосфорную кислоту Гомельского химического завода (содержание P_2O_5 – 27,3 %, содержание фтора $\approx 1,5$ %).

С целью прогнозирования поведения системы Полпинская фосфоритная мука – неупаренная экстракционная фосфорная кислота – продукты сгорания природного газа в воздухе (в интервале температур 0–1500 °С) был проведен термодинамический анализ. Установлено, что полное обесфторивание вышеуказанной системы происходит при температуре более 1250–1300 °С. Этот прогноз был экспериментально подтвержден. Неактивированную Полпинскую фосмуку обрабатывали экстракционной фосфорной кислотой и далее полученную смесь подвергали гидротермическому обесфториванию. Температура, при которой происходило полное обесфторивание, составила 1280 °С, при времени выдержки 30 мин.

Дальнейшие исследования, результаты которых представлены в табл. 5, показали, что предварительная механохимическая активация фосфорита Полпинского месторождения перед его смешением с экстракционной фосфорной кислотой (в процессе получения кормовых обесфторенных фосфатов) и последующем обжиге позволяет снизить температуру гидротермического обесфторивания на 300–400 °С.

Экспериментальное исследование проводили следующим образом: Полпинскую фосфоритную муку механохимически активировали в барабанной мельнице в течение 20–30 мин. Далее активированную смесь обрабатывали неупаренной экстракционной фосфорной кислотой до мольного соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,5$. Полученную пластическую массу гранулировали продавливанием через фильеру с отверстиями различного диаметра. Навески влажных гранул подвергали гидротермическому обжигу при температурах 800–1000 °С

Таблица 5

Результаты экспериментальных исследований (температура обжига 900 °С)

Время гидротермической обработки, мин	Размер гранул, мм	Остаточное содержание фтора в обработанных образцах, % мас.		
		Расход воздуха 30 л/ч	Расход воздуха 15 л/ч	Расход воздуха 10 л/ч
0	3	2,155		
	5	2,155		
20	3	0,160	–	–
	5	0,188	–	–
40	3	–	0,185	–
	5	–	0,187	–
60	3	–	–	0,147
	5	–	–	0,146

Полученный кормовой обесфторенный фосфат представляет собой светлые пористые гранулы. Содержание P_2O_5 , растворимой в 0,4 н растворе HCl , составляет более 33 %, а относительное содержание усвояемой P_2O_5 – более 96 %. Мольное отношение $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ варьировали в пределах $1,9 \div 2,5$. Степень обесфторивания составляет 90–95 %, а остаточное содержание фтора в образцах менее 0,2 %.

Таким образом, термодинамический прогноз оказался справедлив для неактивированных фосфоритов, что же касается активированных смесей фосфоритов, то классическая термодинамика уже неточно прогнозирует состояние такой системы.

Многочисленные исследования [1, 2, 4, 5], которые проводились по различным методикам, указывают на то, что активированные вещества характеризуются повышенным запасом свободной энергии, причем только 5–10 % ее связано с увеличением поверхностной энергии.

Явление прироста запаса свободной энергии при механохимической активации привлекало внимание исследователей, так как требовало объяснения. Изменение запаса свобод-

ной энергии вещества, которое было подвергнуто механохимической активации, можно объяснить остаточным напряжением упругих деформаций, а время действия механохимической активации связать со скоростью релаксации остаточных напряжений. Например, кристаллическое тело с вполне упорядоченной структурой подвержено механической нагрузке, вызывающей деформацию и не превышающей предела упругости. Работа внешних сил численно равна изменению свободной энергии данного тела. Естественно, что упруго деформированное тело будет реагировать не так, как реагирует недеформированное [4].

Согласно другим представлениям, активация механохимическими силами связана не с упругими, а с пластическими деформациями, однако и в этом случае изменение свободной энергии вещества равно работе внешних сил.

Установлено, что при механическом активировании измельчением в планетарной мельнице в течение 5 мин измельчаемый материал запасает энергии около 33 кДж/г, а за 10 мин – 40 кДж/г [1].

Изменение запаса свободной энергии можно объяснить искажением кристаллической решетки, повышением ее дефектности или полным разрушением [1].

Проведенные исследования показали возможность получения комбинированных фосфорно-азотных и фосфорно-азотно-калийных удобрений посредством активации измельчением природных фосфоритов с азот- и калийсодержащими веществами, причем введение этих добавок в смесь значительно увеличивает содержание P_2O_5 в форме, пригодной для усвоения растениями [4].

Приведенные результаты и высказанные предположения требуют серьезных экспериментального и теоретического подтверждений. Однако уже на этом этапе видны значительные практические и, как следствие, экономические перспективы использования данного метода активации фосфоритсодержащих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аввакумов В.Г. Механохимические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 256 с.
2. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: СО РАН, филиал «Гео», 2002. – 223 с.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений // Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
4. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
5. Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. – Новосибирск: СО АН СССР, 1975.