

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОГО ОБЕСФТОРЕННОГО ФОСФАТА

© С.В.Антипов, М.Т.Соколов

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 4 мая 2006 г.

Исследовано, как предварительная механохимическая активация фосфоритов влияет на температуру гидротермического обжига и степень обезфторивания при получении кормовых обезфторенных фосфатов, соответствующих ГОСТ 23999–80. Предложен механизм механохимической активации фосфатного сырья, связанный с изменением термодинамических свойств активированной системы.

Фосфор – один из структурных элементов организма. Дефицит его в рационах ведет к снижению резистентности живой массы, ухудшению молочной продуктивности, а также нарушению репродуктивных способностей. По значению в питании животных фосфор занимает второе место после белка [1].

В настоящее время подавляющее большинство методов переработки фосфорсодержащего сырья на кормовые фосфаты либо являются энергоемкими (термические), либо требуют использования неорганических кислот (в основном серной), что приводит к образованию трудноутилизируемого отхода – фосфогипса [2]. Актуальным является вопрос разработки простой, неэнергоемкой технологии получения этого продукта. Одним из возможных вариантов получения кормовых фосфатов мог бы стать способ, основанный на кислотно-термической переработке природных фосфатов [3]. Сущность способа заключается в том, что природный фосфат перед гидротермическим обезфториванием обрабатывают фосфорной кислотой. Такая обработка приводит как к увеличению содержания полезного компонента (P_2O_5), так и к углублению процесса обезфторивания. Существенным недостатком данного способа является, с нашей точки зрения, достаточно высокая температура обезфторивания (1200–1350°C).

Большой практический и теоретический интерес в последнее время вызывает активация химических процессов с использованием механической энергии – механохимическая активация [4–6]. Сущность механохимической активации заключается в инициировании, ускорении химических превращений при наложении на реагирующие вещества механического воздействия, вызывающего деформацию структуры твердых реагентов [4]. Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность [5, 6].

Целью работы явилось исследование влияния меха-

нохимической активации фосфатного сырья на параметры гидротермического обезфторивания при получении кормовых обезфторенных фосфатов.

Экспериментальная часть

Анализ фосфатносырьевого рынка с точки зрения белорусского производителя показал, что наиболее реально либо использовать фосфориты ближнего зарубежья (кингисеппские, полпинские, верхнекамские, егорьевские), либо разрабатывать и осваивать собственные месторождения (Мстиславльское, Лобковичи, Ореховское, Приграничное). Химический состав первичных концентратов некоторых месторождений приведен в табл. 1.

В качестве фосфорсодержащего сырья в экспериментальных исследованиях использовали фосфориты Полпинского и Кингисеппского месторождений. В качестве активаторов были использованы аппараты различного типа: дисмембратор, вибрационная, планетарная и барабанная шаровая мельницы. Лучшие результаты были получены в активаторах планетарного и барабанного типа. Фосфоритную муку активировали в планетарной или барабанной мельнице в течение 5–60 мин. Активированную смесь обрабатывали упаренной (либо неупаренной) экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК, нЭФК) до мольного отношения $CaO/P_2O_5 = 2.5$. Полученную пластическую массу гранулировали продавливанием через фильтры с отверстиями различного диаметра. Навески влажных гранул подвергали гидротермическому обжигу при 900–1200°C. Результаты исследований представлены в табл. 2, 3.

Из данных табл. 2, 3 следует, что процесс обезфторивания, приводящий к получению продукта, соответствующего ГОСТ, т.е. $c_F \leq 0.2$ мас%, без предварительной активации протекает при 1200°C и выше. Время гидротермического обжига составляет 60 мин. Из опытов № 3–8 (табл. 2) видно, что без активации фосфорсодержащей смеси обезфторивание

Таблица 1
Химический состав фосфоритов

Фосфорит	Содержание, мас%						
	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	п.п.п.
Верхнекамский	37.50	21.83	14.23	4.60	3.90	2.10	15.84
Егорьевский	31.52	19.90	22.20	5.80	5.00	1.77	13.81
Полпинский	29.40	18.55	33.60	1.61	2.29	2.5	12.05
Мстиславльский (флотоконцентрат)	45.67	28.04	5.30	1.12	1.51	3.41	14.95
Кингисеппский	41.42	27.71	11.39	1.16	1.84	2.21	14.27

Таблица 2
Результаты экспериментального исследования

№ опыта	Тип фосфорита и стадии его обработки	Время активации, мин	Шаровая нагрузка	Тип активатора	Температура гидротермического обжига, °С	Время гидротермического обжига, мин	Остаточное содержание фтора, мас%
1	Полпинская фосмука → активация + ЭФК гидротермический обжиг	5	3:1	Планетарная мельница	1200	20	0.246
						40	0.161
						60	0.051
2	Полпинская фосмука + ЭФК → → гидротермический обжиг	-	-	-	1200	20	1.191
						40	0.513
						60	0.18
3	Полпинская фосмука → активация + ЭФК → гидротермический обжиг	5	3:1	Планетарная мельница	1100	20	0.022
						40	0.021
						60	0.019
4	Полпинская фосмука + ЭФК → → гидротермический обжиг	-	-	-	1100	20	1.134
						40	0.765
						60	0.439
5	Полпинская фосмука → активация + ЭФК → гидротермический обжиг	5	3:1	Планетарная мельница	1000	20	0.058
						40	0.031
						60	0.016
6	Полпинская фосмука + ЭФК → → гидротермический обжиг	-	-	-	1000	20	1.241
						40	0.975
						60	0.734
7	Полпинская фосмука → активация + ЭФК → гидротермический обжиг	5	3:1	Планетарная мельница	900	20	0.302
						40	0.164
						60	0.108
8	Полпинская фосмука + ЭФК → → гидротермический обжиг	-	-	-	900	20	1.283
						40	1.054
						60	0.987
9	Полпинская фосмука → активация + ЭФК → гидротермический обжиг	5	3:1	Планетарная мельница	900	20	0.293
						40	0.183
						60	0.111
10	Полпинская фосмука + ЭФК → → активация → гидротермический обжиг	5	3:1	То же	900	20	0.234
						40	0.053
						60	0.028
11	Полпинская фосмука + ЭФК →	5	3:1	» »	900	20	1.247

№ опыта	Тип фосфорита и стадии его обработки	Время активации, мин	Шаровая нагрузка	Тип активатора	Температура гидротермического обжига, °С	Время гидротермического обжига, мин	Остаточное содержание фтора, мас%
12	Кингисеппский фосфорит + ЭФК → активация → гидротермический обжиг	5	3:1	» »	900	40	1.103
						60	1.081
						20	0.096
13	Кингисеппский фосфорит → активация + ЭФК → гидротермический обжиг	5	3:1	» »	900	40	0.034
						60	0.028
						20	0.065
14	Кингисеппский фосфорит + ЭФК → гидротермический обжиг	5	3:1	» »	900	40	0.058
						60	0.051
						20	0.452
15	Кингисеппский фосфорит + ЭФК → обжиг (без продувки)	5	3:1	» »	900	40	0.387
						60	0.321
						20	1.261
16	Кингисеппский фосфорит + нЭФК → активация → гидротермический обжиг	30	4:1	Барабанная мельница	900	40	1.062
						60	0.921
						0	0.032
17	Кингисеппский фосфорит → активация + нЭФК → гидротермический обжиг	30	4:1	То же	900	20	0.249
						40	0.112
						60	0.051
18	Полпинская фосмука + нЭФК → активация → гидротермический обжиг	30	4:1	» »	900	0	2.048
						20	0.422
						40	0.287
19	Полпинская фосмука → активация + нЭФК → гидротермический обжиг	30	4:1	» »	900	60	0.165
						0	2.155
						20	0.076
						40	0.022
						60	0.020
						0	1.874
						20	0.432
						40	0.131
						60	0.122

Таблица 3

Относительное содержание фосфора, растворимого в 0.4%-ном растворе хлороводородной кислоты, по отношению к его общему содержанию

Тип фосфорита и стадии его обработки	Содержание, %, при времени термообработки, мин		
	20	40	60
Полпинская фосмука + ЭФК → активация → гидротермический обжиг при 900°С	91.4	93.0	92.1
Полпинская фосмука + гидротермический обжиг при 900°С	95.5	97.8	94.8

происходит менее интенсивно и остаточное содержание фтора превышает значение, принятое ГОСТ. Использование предварительной механохимической активации позволяет проводить процесс гидротермического обжига при температурах около 900°С, при этом время обжига составляет 20–40 мин в зависимости от температуры. В настоящее время трудно ответить на вопрос, что предпочтительнее на практике – прокалка при 900°С около 40 мин или менее 20 мин при 1000°С. Для этого необходимо проведение дополнительного исследования с целью нахождения минимальных энергозатрат с учетом удельной производительности аппарата.

Полученный кормовой обесфторенный фосфат представляет собой светлые пористые гранулы. Содержание P_2O_5 , растворимого в 0.4%-ном растворе HCl, составляет более 33%, относительное содержание усвояемого P_2O_5 – более 96%. Степень обесфторивания составляет 90–95%, остаточное содержание фтора

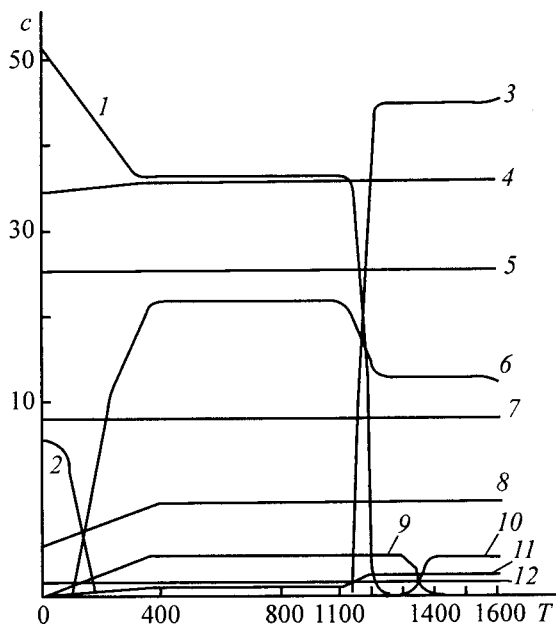


Рис. 1. Результаты термодинамического анализа системы фосфорит-ЭФК-H₂O.

c – содержание (об%), T – температура (°C).

1 – Ca₁₀F₂(PO₄)₆, 2 – H₃PO₄, 3 – Ca₂P₂O₈, 4 – SiO₂, 5 – H₂O, 6 – Ca₂P₂O₇, 7 – CO₂, 8 – AlPO₄, 9 – Fe₂O₃, 10 – Fe₃O₄, 11 – HF, 12 – O₂.

ра в образцах – менее 0.2%, что полностью соответствует ГОСТ 23999-80.

С целью выяснения влияния механохимической активации на свойства фосфорита был проведен расчетным методом термодинамический анализ процесса обесфторивания. Анализ проводили с помощью программного комплекса Астра-4 [7] для системы полпинский фосфорит-экстракционная фосфорная кислота-вода. Расчеты показали, что обесфторивание термодинамически вероятно при температурах порядка 1200°C (рис. 1).

Тот же порядок температур (1200°C) обесфторивания, как уже отмечалось, был зафиксирован и при изучении этого процесса для неактивированных фосфоритов на экспериментальной лабораторной установке (табл. 2, 3). Таким образом, предварительная механохимическая активация фосфорита, проведенная перед его термообработкой, позволила (при прочих равных условиях) снизить температуру обесфторивания с 1200 до 900°C.

В ходе данного исследования было проведено калориметрическое определение теплового эффекта процесса растворения активированного и неактивированного фосфорита в калориметре с изотермической оболочкой. Растворителем служила 5%-ная хлороводородная кислота. Константу калориметра определяли электрическим методом.

При внесении твердого вещества в растворитель про-

исходят следующие процессы: разрушение кристаллической решетки вещества ($\Delta H_{\text{разр}} > 0$), переход в раствор ионов, процесс гидратации ионов ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$) и взаимодействие ионов с HCl. В зависимости от соотношения величин $\Delta H_{\text{разр}}$, $\Delta H_{\text{гидр}}$ и ΔH взаимодействия ионов с HCl процесс растворения вещества может быть как эндотермическим ($\Delta H > 0$), так и экзотермическим ($\Delta H < 0$).

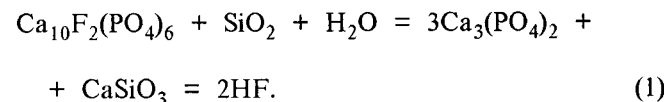
Данные эксперимента показали, что процесс растворения как активированного, так и неактивированного фосфорита сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$), причем при растворении активированного фосфорита в хлороводородной кислоте теплоты выделяется больше приблизительно на 12-19%, чем при растворении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

Поскольку для обоих образцов фосфорита величины $\Delta H_{\text{гидр}}$ и ΔH реакции взаимодействия ионов с HCl одинаковые, различие в теплотах растворения обусловлено различием величин изменения энтальпии процессов разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{\text{разр}}$. Величина $\Delta H_{\text{разр}}$ кристаллической решетки активированного фосфорита ниже, чем неактивированного. Это вполне объяснимо, так как в процессе механического активирования твердое тело претерпевает сначала упругую, а затем пластическую и разрушающую деформации. 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; при этом теплоемкость активированного несколько меньше теплоемкости неактивированного фосфорита.

В реальных условиях активированная система в результате процессов релаксации (диссипации) приходит в равновесие с окружающей средой ($T_{\text{ср}} = T_{\text{а.с}}$), но часть энергии, полученной в результате активации, остается и приводит к изменению термодинамических свойств.

В качестве примера был проведен термодинамический анализ реакции



С учетом того, что при растворении активированного фосфорита в хлороводородной кислоте теплоты выделяется больше приблизительно на 12-19%, чем при растворении неактивированного, а также на основании вышевыдвинутого предположения было уменьшено значение коэффициента [формула (2)] в

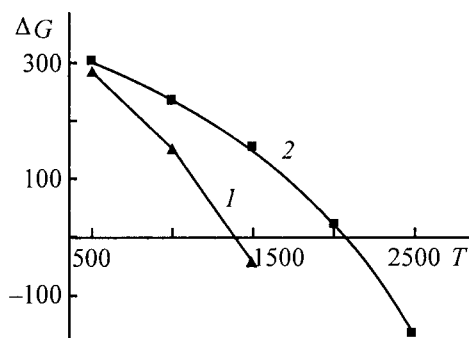


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG (кДж \times моль $^{-1}$) от температуры T (К) для активированных (1) и неактивированных (2) систем.

активированном фосфорите [для SiO_2 и $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$] на 15%:

$$c_p = a + bT = cT^{-2}. \quad (2)$$

Для $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ $c_p = 946.38 + 120.91 \cdot 10^{-3}T - 204.4 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, для SiO_2 (α -кварц) $c_p = 46.98 + 34.33 \times 10^{-3}T - 11.3 \cdot 10^5 T^{-2}$.

Результаты расчетов изменения энергии Гиббса для активированных и неактивированных систем приведены в виде графиков на рис. 2. Расчет изменения энергии Гиббса проводили по формуле

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_{-2}\Delta c). \quad (3)$$

Из рис. 2 видно, что уменьшение теплоемкости приводит к заметному изменению условий протекания реакции (1) и температура (при $\Delta G_T^\circ = 0$) заметно ниже, чем для реакции с участием исходного сырья. Похожий результат наблюдали в экспериментах с активированным фосфоритом.

Выводы

1. На основании проведенных экспериментальных и расчетных исследований можно сделать основной вывод – механохимическая активация фосфатной составляющей фосфоритов может явиться эффективным способом усовершенствования традиционных методов переработки фосфатного сырья.
2. Показано, что, в частности, в процессе получения кормовых обесфторенных фосфатов предварительная механохимическая активация позволяет снизить температуру гидротермического обжига на 300°C .
3. Природа механохимической активации в данном процессе связана с изменением термодинамических свойств исходного сырья.

Список литературы

- [1] Кармышов В.Ф., Соболев Б.П., Носов В.Н. Производство и применение кормовых фосфатов. М.: Химия, 1987. 272 с.
- [2] Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д.Эвенчика и А.А.Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
- [3] Антипов С.В., Соколов М.Т. // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганич. в-в. 2004, Вып. 12. С. 56–60.
- [4] Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 10. С. 835–856.
- [5] Аввакумов В.Г. Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979. 256 с.
- [6] Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
- [7] Пархоменко В.Д., Полак Л.С., Сорока П.И. и др. Процессы и аппараты плазмохимической технологии. Киев: Высш. шк., 1979. 256 с.