

Влияние на продължителността на механохимичната активация върху фазообразуването в системата природен фосфат и добавки

### Резюме:

Проведени са изследвания свързани с влиянието на продължителността на механохимична активация върху фазообразуването в системата природен фосфат и добавки. Използвани са: туниски фосфорит – амониев сулфат, трибоактивирани в планетарна мелница с ахатови смилаци тела. Доказан е механохимичен синтез.

За целите на изследването са използвани рентгенофазов анализ (РФА) и дериватографски термичен анализ (ДТА).

**Ключови думи:** директен трибохимичен синтез, трибохимична активация, фосфор-основен хранителен елемент.

### 1. ВЪВЕДЕНИЕ:

Въпреки големия брой изследвания върху получаването на термофосфатите, все още остават нерешени проблемите за подбора на най-целесъобразната добавка и нейното количество в сместа, подлагана на термично третиране [1]. Някои автори [2-4] предлагат да се използва амониев сулфат, амониев бисулфат, калциев сулфат, калциев бисулфат и др. като агенти, спомагащи за разграждането на апатитовата структура на фосфорната суровина до усвояеми за растенията форми. В някои съществуващи производства като капролактамовото, метилметакрилатното и други, амониевият сулфат се получава като полупродукт и отпаден разтвор [4]. Съществуват редица проблеми - енергийни, технически и екологични, свързани с оползотворяване и преработване на тези разтвори до крайни продукти. Това е една положителна предпоставка за тяхното използване като реагент при преработване на природните фосфати, едновременно получаване на нови NPS и NPKS комплексни торове и възможност за решаване на някои от екологичните проблеми.

Целта на настоящето изследване е установяване на подходящото време на трибохимична активация при третирането на смеси от туниски фосфорит – амониев сулфат, при които в резултат на твърдофазния синтез се повишава съдържанието на усвояемите форми на  $P_2O_5$  на получаваните нови съединения.

## **2.МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ:**

За целите на изследванията е използван туниски фосфорит със следния химичен състав (таблица 1):

**таблица 1.** Състав на туниския фосфорит, (тег. %):

**P**        **2**        **O**        **5**

29.58

**R**        **2**        **O**        **3**

1.07

**SO**        **3**

3.58

**SiO**      2

1.88

**CaO**

48.40

**Na**      2      **O**

1.38

**K**      2      **O**

0.07

**F**

2.74

**Cl**

0.056

CO<sub>2</sub>

6.48

Механохимичната активация на смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат е проведена с планетарна мелница "Pulverisette-5", при време за активация – 600с. до 180000с.; вид на смлащите тела – ахатови; тегло на смлащите тела – 0,188 кг.; обем – 120 ml, брой – 140. Масата на пробите за трибоактивация и 0,020кг., като тегловното съотношение между компонентите е 01:01.

Термичният анализ е проведен с термичния комплекс "Stanton Redcroft" (England), при тегло на пробите  $15.20 \pm 0.4$  mg, в температурния интервал 15-1100°C, със скорост на нагряване 10 °C.min<sup>-1</sup>

1 . Рентгенофазовите анализи са проведени с дифрактометър ДРОН, лъчение CuK

2

.

### 3.РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ:

Резултатите от проведените рентгенофазови и термични анализи на неактивирани и трибоактивирани образци на смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат са представени на (фигури 1÷6 )и (таблици 2 и 3).

#### 3.1. Термичен анализ на неактивирана смес от туниски фосфорит и амониев сулфат:

От проведените термични анализи е установено, че при разлагането на туниски фосфорит са регистрирани 12% общи масови загуби при нагряване до 1100 °С, които се обясняват с отделянето на физическата вода от структурата на фосфорита (до 150

°С), със сублимация и изгаряне на летливите и органични примеси (до 650

°С) и с декарбонизация (до 950

°С) на несвързаните карбонати и доказват, че фосфоритът е термично устойчив в изследвания температурен интервал [1,5,8].

Термичното поведение на амониевия сулфат се определя от протичащите реакции в два основни температурни интервала - I – от 270°С до 400°С и II – от 450°С до 550°С (фигура 1), в които (NH

4

)

2

SO

4

се разлага до получаване на стопилка от NH

4

HSO

4

и (NH

4

)

3

H(SO

4

)  
2  
. Във II етап получената стопилка се разлага с отделяне водни пари, амоняк и серни оксиди и се характеризира с частично трансформиране на (NH

4  
)  
3  
H(SO

4  
)  
2  
до (NH

4  
)  
2  
S

2  
O

8  
. Получените междинни съединения се разлагат напълно в температурния интервал 640 – 760

o  
C [6, 7].

Анализът на TG-DTA- зависимостите от разлагането на неактивираната смес (фигура 1, таблица 3) доказва, че механизмът на реакциите, които протичат между туниския фосфорит и амониевия сулфат, се определя от поведението на  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  като термично по-нестабилното съединение. Регистрирани 49.15% масови загуби за разлагането до 1100

o  
C. В резултат на химичните взаимодействия между реагентите в температурния интервал 250-370

o  
C освен основните реакции от разлагането на амониевия сулфат протичат и взаимодействия, в резултат на които се получават нови съединения - (NH

4  
)  
2  
SO

4  
.2CaSO

4  
и CaHPO

4

(фигура 1, таблица 3). Образуваните в хода на реакциите  $\text{CaHPO}_4$

$4$   
и  $\text{NH}_4$

$4$   
 $\text{HSO}_4$

$4$   
взаимодействат с  $\text{Ca}$

$5$   
 $\text{F}(\text{PO}_4)$

$4$   
)

$3$   
в температурния интервал  $360-400$

$0$

$\text{C}$ , в резултат на което в системата се получават  $\text{NH}_4$

$4$   
 $\text{CaP}$

$3$   
 $\text{O}$

$9$   
,  $\text{CaSO}_4$

$4$   
и  $\text{Ca}$

$2$   
 $\text{P}$

$2$   
 $\text{O}$

$7$   
. В температурния интервал  $610-765$

$0$

$\text{C}$  става възможна реакцията между фосфорита и  $\text{NH}_4$

$4$   
 $\text{CaP}$

$3$   
 $\text{O}$

$9$   
, което води до образуване на нови количества  $\text{Ca}$

$2$   
 $\text{P}$

$2$   
 $\text{O}$

$7$   
. В следващия етап ( $760 - 900$

$0$

$\text{C}$ ) заедно с декарбонизацията на  $\text{CaCO}_3$

$3$

протича взаимодействие между  $\text{P}$ -Са

$\text{P}$

$\text{O}$

и натрупания в системата  $\text{CaSO}$

до получаване на Са

( $\text{PO}$

)

[1,7,8].

**Фигура 1.**

TG-DTA зависимост

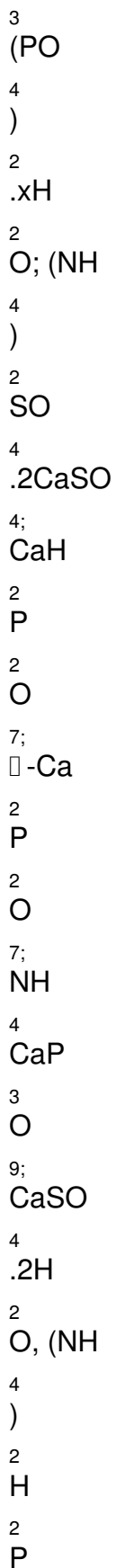
### 3.2. Рентгенофазов анализ на неактивирани и активирани в планетарна мелница смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат:

От данните на (фигура 2, таблица 2) и (фигура 3) се вижда, че при механоактивираните проби интензивността на пиковете намалява и те се уширяват в основата, което е доказателство за начало на аморфизация на пробите с увеличаване продължителността на третирането от 10 минути до 50 часа. Доказателство за наличието на механохимична активация и взаимодействие между природния фосфат и амониевия сулфат са регистрираните дифракционни линии на редица нови фази, които се виждат от (фигура 3).

Дори и при 10 минути механично въздействие на пробите се доказва образуване на нови фази. Вероятно в резултат на триенето и ударното въздействие в локални участъци температурата се повишава, което е причина за разкъсване на връзките в термично неустойчивия  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и освобождаване на  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_3$ . Тези газови продукти

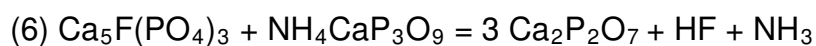
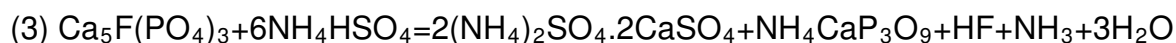
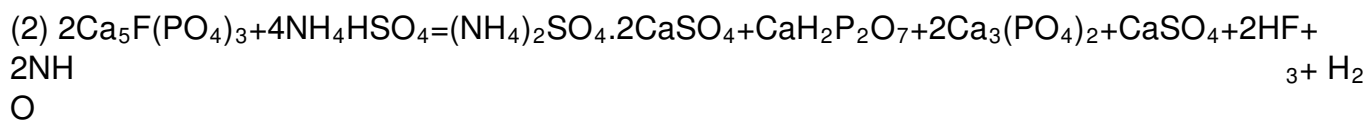
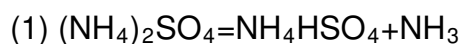


се свързват с активните центрове, възникнали при активацията и в резултат на това взаимодействие се получават съединенията: Ca

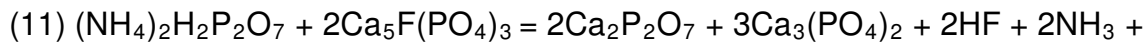
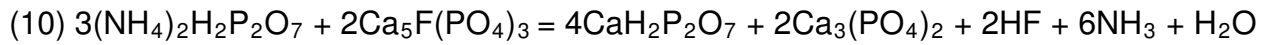


2  
O  
7  
.

Вероятните реакции на взаимодействие и образуване на посочените съединения са следните:



2  
O



с) рентгенограма на изходната смес от туниски фосфорит и амониев сулфат в масово съотнош

b) рентгенограма на амониев сулфат

a) Рентгенограма на проба от туниски фосфорит

Фигура 2. Рентгенограми на изходните продукти и смес

**таблица 2. Данни от рентгенофазовия анализ**

**Образец**

**Идентифицирани фази**

Туниски фосфорит

Са

5

F(P

Амониев сулфат

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Изходна смес, мас. съотн. 1:1

Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Фигура 3. Рентгенограми на образци от туниски фосфорит и амониев сулфат, активирани за 30

### **минути, 10 часа и 40 часа в планетарна мелница с ахатови смилаци тела**

Получените резултати от рентгенофазовия анализ доказват склонността на фосфорния атом към образуване на вериги (процес на катенация), което в дадения случай се проявява под формата на  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в активираните смеси. Вероятно в резултат на акумулираната механична енергия и вътрешнопреразпределение в структурата на фосфорита, енергетично най-благоприятно е образуването на P

<sup>2</sup>  
O  
<sup>7</sup>  
4-

групата.

Присъствието на калциев фосфати (амониево-калциев триметафосфат, калциев пиро-и трикалциев фосфат) в продуктите след трибоактивацията е доказателство, че акумулираната механична енергия води до повишаване подвижността на катионите и анионите в структурата на Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Може да се предположи, че образуването на CaSO<sub>4</sub> е продукт от директния синтез по реакция (2). Или е резултат от разлагането на двойната сол до амониев сулфат и калциев сулфат в следствие на продължителна активация.

Прожеждането на трибоактивацията при 50 часа е съпроводено, от една страна, с риск от агломерирание на частиците на изходната смес, от друга страна, е свързано с твърдофазен синтез на хидроамониев пирофосфат. Образуваните амониево–калциево триметафосфат ( $\text{NH}_4\text{CaP}_3\text{O}_9$ ) и калциеви пирофосфати ( $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) водят до повишаване съдържанието на P

2  
O

5  
усв и затова смеси, съдържащи тези соли могат да бъдат използвани като фосфорни торове.

### 3.1. Термичен анализ на $\beta$ активирана смес от туниски фосфорит и амониев сулфат:

Анализът на TG-DTA-зависимостите от процеса на термично разлагане на активираните смеси е доказателство за настъпили съществени изменения в хода на зависимостите в резултат от натрупване на ефектите от термичните взаимодействия между компонентите на сместа и ефектите от разлагането на получените при трибоактивацията нови фази (фигури 4÷6). Регистрира се намаляване на общите масови загуби с приблизително 10% - 15% в сравнение с неактивираната смес (таблица 3).

Фигура 4.

TG-DTA зависимост

Фигура 5. TG-DTA зависимости на смес от туниски фосфорит и амониев сулфат в масово

Фигура 6.

TG-DTA зависимост

таблица 3. Данни за температурните интервали и масови загуби, отчетени при термичното разлагане на смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат, третирани с различна продължителност в планетарна мелница

Етап

Проба /Време за трибоактивация

Исходна смес

30 минути

1                      0 часа

4                      0 часа

$T^*$ ,

° C

Масовизагуби, %

$T^*$ ,

° C

Масовизагуби, %

$T^*$ ,

° C

Масовизагуби, %

$T^*$ ,

° C

Масовизагуби, %

|



-

-

34.0

0.20

41.1

1.20

49.1

1.60

II

-

-

190.3

0.90

197.4

2.00

199.4

2.60

III

334.6

11.75

269.5  
302.6

3.40  
8.80

268.5

289.5

5.30  
3.70

269.5  
288.5

4.30  
3.50

IV

376.7

5.34

-

-

330.6

2.00

330.6

1.80

V

423.8  
444.8

9.92  
8.48

412.8

12.40

384.7  
409.7

4.60  
3.50

395.7  
410.7

5.10  
3.40

VI

693.3

5.39

592.1  
684.2

1.40

3.40

566.0  
650.2 *exo*  
656.2

1.80

2.60

556.0

580.1  
656.2 *exo*  
670.2

3.40  
1.80  
3.00

VII

823.5  
927.7

2.08  
2.96

900.6

3.00

844.5  
886.6  
931.7

2.10  
2.30  
2.60

845.5  
907.7

2.50  
3.80

**Total**

**49.51**

**40 . 00**

**3 8 . 50**

**3 9 . 60**

T\* - температура в инфлексната точка

От (фигурите 4-6) се регистрира присъствието на един нов ендотермичен ефект при 190°C, като масовите загуби, с които е съпроводен, нарастват с увеличаване времето на трибоактивация. Освен тези промени от ДТА-зависимостите се установява, че ендотермичните ефекти, отчетени при температури 334.6 °C и 376.7°C за неактивираната смес (фиг.1), се сливат в един при сместа, активирана 30 мин. (фиг.4) и отново се разцепват при сместа, активирана 60 min, а температурата на тези ефекти се

понижава с около 10-50

o

C. Заедно с това се отчита и появата на нови ендоефекти при 45-50

o

C, 190

o

C, 344

o

C, 580

o

C, 940

o

C. За интервалите на превръщания, които съответстват на тези от неактивираната смес, се отчита всеобщо понижаване на температурите на техните превръщания с около 40-50

o

C, като това понижение е по-ясно изразено за термичните превръщания в температурните интервали 280-420

o

C.

Появата на новите етапи на разлагане за активираните смеси при температури 45-50°C и съпроводени с масови загуби от 0.6% до 1.6% са резултат от дехидратацията на свободната влага, погълната от образците след активацията и на дехидратацията на CaSO

4

.2H

2

O. При температури 190

o

C регистрираните ефекти се обясняват с дехидратацията на получения Ca

3

(PO

4

)

2

.xH

2

O. Този етап почти се застъпва със следващия, протичащ в температурния интервал 220-350

o

C и е начало на разлагането на (NH

4

)



2  
SO

4  
. Заедно с този ендоефект се отчита още един, който най-вероятно е резултат от разрушаване на структурата на двойната сол. Масовите загуби в този сумарен етап намаляват от 12% за неактивираната смес до 9% за сместа, активирана 10 часа и до 7.8% за сместа, активирана 40 часа. Този факт се обяснява със загуба на част от амоняка от (NH

4  
)

2  
SO

4  
при активацията на образците и със свързване на част от отделящите се NH

3  
и SO

3  
под формата на калциев сулфат, амониево-калциев триметафосфат и пирофосфати. Най-интересна е областта 650-670

o  
С при активирана смес 10 часа, в която се регистрира комбинирането на един екзотермичен пик с един ендотермичен пик и с около 4.5-5.0% масови загуби. За активираната смес 40 часа най-интересна е областта 620-660

o  
С, в която се регистрира комбинирането на един екзотермичен пик с един ендотермичен пик и с около 4.3-8.2% масови загуби. Екзотермичният пик липсва при термичното разлагане на неактивираната смес, а температурата отчетена в инфлексната точка, се понижава от 660

o  
С до 625

o  
С за пробите, активирани от 30 до 50 часа. Ендотермичният ефект се обяснява с превръщането на СаН

2  
Р

2  
О

7  
в □-Са

2  
Р

2  
О

7  
(реакция 5) и с отделяне на летливите компоненти от структурата на фосфорита.

Появата на екзотермичният ефект вероятно е следствие от трибоактивацията като под нейно въздействие кристалната структура на фосфорите се деформира и се акумулира механична енергия. Това води до появата на полета на напрежение, което състояние е високоенергетично и нестабилно. Натрупаната механоенергия в при 650-670°C “релаксира” като се извършва и спонтанно преструктуриране на твърдата фаза. В резултат на релаксацията протича дециклизация на трикалциевия метафосфат до пирофосфат по (реакция 6). Във висикотемпературната област при 940

С заедно с декарбонизацията на свободните карбонати в състава на фосфорите протича взаимодействие между натрупания в твърдата фаза  $\text{CaSO}$

$^4$   
и  $\text{Ca}$

$^2$   
 $\text{P}$

$^2$   
 $\text{O}$

$^7$   
до получаване на  $\text{Ca}$

$^3$   
( $\text{PO}$

$^4$   
)

$^2$   
(реакция 7).

**4.ЗАКЛЮЧЕНИЕ:** Получените резултати от трибо-термо третирането на смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат доказват положителния ефект от трибоактивацията на смесите. При съчетаването на трибоактивацията с термичните методи могат да се създадат нови балансирани, екологично чисти и бавнодействащи торови компоненти за приложение в селското стопанство.

## Литература

[1.] Tonsuaadu K., M. Peld, V. Bender, M. Veiderma, *Binding of SO<sub>2</sub> by synthetic substituted*

*apatites*, J. Thermal Analysis and Calorimetry, v. 56, 1999, p. 35-42

[2.] Pandert R., H. Harenz, G. Heinicke, D. Dunkew, R. Potting, A. Kolosow, V. Boldyrew, M. Tchaikina. *Annord Allgem. Chem.*, 1979

[3.] Грънчаров И. Н., И. П. Домбалов, Й. Г. Пеловски, Н. Б. Виденов, *Производство на азотни торове*, С., 1992

[4.] Костылков С. П., З. А. Зорихива, *Энергетическая эффективность термических и химических технологии производства фосфорных удобрений*, Научные труды, М., 1979

[5.] Kaljuvee T., R. Kuusik, M. Veiderma, *Enrichment of carbonate-phosphate ores by calcinations and air separation*, Internat. J. of Mineral Processing, 43, 1994, p.113-121

[6.] Arasheva M., Jv. Dombalov, *Investigation on thermal stability and phase transformations in the system Marocco phosphorite -  $(NH_4)_3H(SO_4)_2 - NH_4HSO_4$* , Journal of Thermal Analysis, vol. 43, 1995, p.359-368

[7.] Pelovski Y., V. Petkova, I. Dombalov, *Thermotriboactivated mixtures of Tunisia Phosphorite and Ammonium Sulfate*, ESTAC-8 August, 2002, Barsezona, Spain, Proceedings, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, (in press)

[8.] Marraha M., M. Heughebart, G.-C. Heugbaert, G. Bonel, *Preparation of calcium phosphate ceramics: chemical reactions*, Bio materials and Biomechanics, 1983, p.445-450

