

ИНТЕНЗИВНО ЕНЕРГЕТИЧНО СМИЛАНЕ – ЕКОЛОГИЧЕН ПОДХОД ЗА ПРЕРАБОТКА НА ФОСФОРНИ РУДИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ПОДОБРИТЕЛИ ЗА ПОЧВИ

Вилма Петкова¹, Катерина Михайлова^{1,2}, Биляна Костова³

¹Институт по минералогия и кристалография „Акад. Ив. Костов“ – Българска академия на науките

²Минно геоложки университет „Св. Ив. Рилски“

³Нов български университет, департамент „Природни науки“
e-mail: bkostova@nbu.bg

Ключови думи: фосфоритова руда, интензивна трибохимичина активация, специфична повърхност, усвояеми форми на P_2O_5 , функционални зависимости

Резюме: Седиментните фосфоритови руди имат широко приложение в производство на подобрители за почви. Класически метод за преработката им е разтваряне с минерални киселини, който е свързан със значителни замърсявания на околната среда. Екологичен метод за преработка на тези руди е интензивното енергетично смилане - трибохимичина активация (HEM), чрез което се постигат модификация и дефектиране на главния рудообразуващ минерал апатит, водещо до увеличаване количеството на усвояемата форма от растенията форма на P_2O_5 ($P_2O_5^{ass}$) и увеличаване на реакционната повърхност (SSA) на готовия продукт. Фосфоритови руди от Тунис и Узбекистан за подложени на HEM с различна продължителност - от 5 до 240 минути. Установени са функционални зависимости между времето на HEM активация и съдържанието на $P_2O_5^{ass}$, както и между времето на HEM активация и SSA, чрез които е построена зависимост, показваща функционална връзка между SSA и $P_2O_5^{ass}$. Получената нова зависимост позволява: (i) експериментално измерване само на единия параметър; (ii) извършване на HEM активация при по-малък на брой времена и математическо изчисляване на стойностите за SSA и $P_2O_5^{ass}$ за необходимите други времена на HEM активация.

HIGH-ENERGY MILLING – AN ECOLOGICAL APPROACH TO PROCESSING PHOSPHOROUS ORES FOR THE PRODUCTION OF SOIL CONDITIONERS

Vilma Petkova¹, Katerina Mihaylova^{1,2}, Bilyana Kostova³

¹Institute of Mineralogy and Crystallography “Acad. Iv. Kostov” – Bulgarian Academy of Sciences

²University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”

³New Bulgarian University, Department of Natural Sciences
e-mail: bkostova@nbu.bg

Keywords: phosphorite ore, high-energy milling, specific surface, P_2O_5 assimilable forms, functional dependences

Abstract: Sedimentary phosphorite ores have wide application in the production of soil conditioners. The classical method for their processing is dissolution with mineral acids, which is associated with significant environmental pollution. An ecological approach for the processing of these ores is high-energy milling (HEM). This method allows for the modification and defecting of the main ore-forming mineral apatite, thus leading to an increase in the amount of plant-assimilable form of P_2O_5 ($P_2O_5^{ass}$) and an increase in the specific surface area (SSA) of the end product. Phosphorite ores from Tunisia and Uzbekistan were subjected to HEM for different durations of time, from 5 to 240 minutes. Functional dependences were established between the HEM activation time and the $P_2O_5^{ass}$ content and between the HEM activation time and SSA. Through them, a new dependence was found, which shows the functional relationship between SSA and $P_2O_5^{ass}$ and allows: (i) the experimental measurement of only one parameter; (ii) the performance of HEM activation at lower amounts of time and the mathematical calculation of the SSA and $P_2O_5^{ass}$ values for the required other HEM activation times.

Въведение

Фосфоритовата руда със седиментен произход се среща често и образува големи промишлени находища. Използва се за производство на фосфорни торове и подобрители за почви. Класически метод за нейната преработка е разтваряне с минерални киселини с цел увеличаване количеството усвояема от растенията форма на P_2O_5 ($P_2O_5^{ass}$) [1, 2]. Киселинните методи за производството на фосфорни торове и подобрители за почви предизвикват замърсявания на околната среда с газове емисии на киселинни оксиди и твърдофазни отпадъци - фосфогипс, което според някои автори води дори до климатични промени [3, 4].

Екологичен метод за преработка на тези руди е интензивното енергетично смилане (HEM), известен в литературата като трибохимична активация, чрез който се постига модификация и дефектиране на главния рудообразуващ минерал апатит, увеличаване количеството на усвояемата форма от растенията форма на P_2O_5 ($P_2O_5^{ass}$) и увеличаване на реакционната повърхност (измерена като специфична повърхност SSA) [5, 6], като не се допуска замърсяване на околната среда.

Основна цел в публикуваните статии за трибохимично активиран апатит, е установяване на най-подходящото време за активация на различни образци, при което се постигат оптимални стойности на усвояемите форми на P_2O_5 ($P_2O_5^{ass}$), както и установяване на причините за тези резултати. Публикуваните данни обикновено представят голям брой експериментални изследвания [7, 8].

В предишни наши публикации са установени функционални зависимости между HEM и стойностите на $P_2O_5^{ass}$, както и между HEM и SSA в образци от отделни находища [9, 10]. Тези резултати предлагат възможност за установяване на връзка между изменението на стойностите на P_2O_5 и SSA при образци, подложени на HEM, което е и фокусът на настоящата работа. За целта са изследвани проби от седиментна фосфоритова руда от две находища, разположени в Тунис и Узбекистан.

Материали и методи

Изследвана е природна апатитова руда със седиментен произход. Пробите са от промишлени находища в Тунис и Узбекистан – химичният и минералният състав на рудата е представен в Таблица 1 и Таблица 2 [2].

Таблица 1. Химичен състав

Находище	wt %						
	$P_2O_5^{ass}$	CaO	SOx	SiO2	CO2	MgO	F ₂
Тунис	29.58	48.40	3.58	1.88	6.48	0.67	2.74
Узбекистан	24.20	46.50	2.42	7.70	9.60	-	2.40

Таблица 2. Минерален състав

Находище	Минерал/ %					
	франколит	кварц	калцит	доломит	анхидрит	фелдшпат
Тунис	94.5	0.3	2.9	1.1	1.1	следи
Узбекистан	73.1	6.0	15.8	0.9	1.0	2.9

Интензивната трибохимична активация (HEM) е извършена в планетарна мелница Pulverisette-5, Fritsch Co (Germany). Проби от двете находища са смлени със следната продължителност от времена: 5, 10, 30, 60, 120, 150 и 240 min с Cr-Ni-смилащи тела с диаметър 20 mm, при скорост на въртене 280 min^{-1} и теглото на пробата за смилане е 20 g.

Специфичната повърхност (SSA) на изходните и смлените проби е определена чрез BET – метод (EMS-53 sorptometer and KELVIN 1040/1042 software (Costech International)).

Общото съдържание на P_2O_5 ($P_2O_5^{tot}$ %) е определено въз основа на разтворимостта му в амониев цитрат и в 2% лимонена киселина. Стойностите на $P_2O_5^{ass}$ % са определени в съответствие с БДС 14131-88 и процедурата ЕЕО ЕЕО 77/535.

Получените резултати от химичните анализи и SSA са обработени математически, като е определено най-доброто съвпадение R^2 (максимално близко до 1) с функционална зависимост.

Резултати и дискусия

В Таблица 3 са представени получените резултати от химичните анализи и измерването на SSA на изходната руда и пробите подложени на HEM активация.

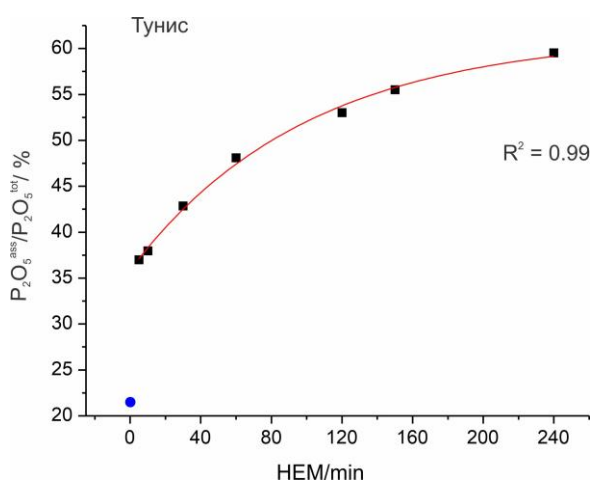
Таблица. 3. Резултати от химични анализи и измерване на SSA за изходната руда и активираните проби.

Проба / НЕМ активация/min	P ₂ O ₅ ^{tot} /%	P ₂ O ₅ ^{ass} /P ₂ O ₅ ^{tot} /%							
	0	0	5	10	30	60	120	150	240
Тунис	29.58	21.46	37.00	37.98	42.85	48.10	53.01	55.50	59.54
Узбекистан	24.13	22.80	23.75	25.54	30.00	36.79	47.80	55.01	61.49
Проба / НЕМ активация/min	SSA/ m ² . g ⁻¹								
	0	5	10	30	60	120	150	240	
Тунис	14.43	18.71	20.47	18.48	12.60	8.72	7.65	7.10	
Узбекистан	8.90	11.29	16.70	15.37	11.85	7.06	6.5	4.63	

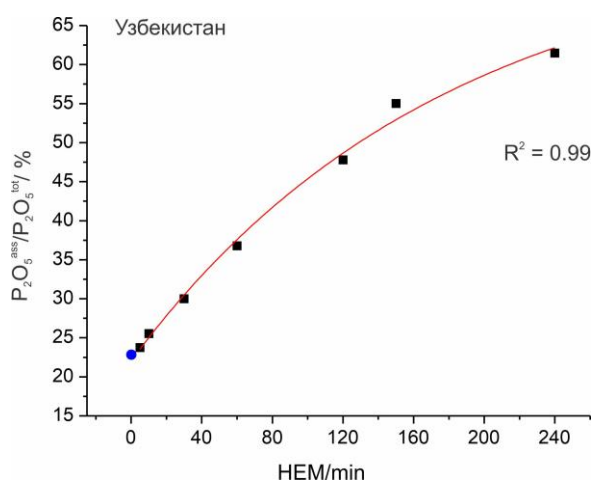
Резултатите показват увеличаването на съдържанията на P₂O₅^{ass}/P₂O₅^{tot} /% (увеличаването на P₂O₅^{ass}) с увеличаване времето на НЕМ активация по експоненциална функция с най-добро съвпадение на функциите за двете серии от проби R² = 0.99 (Фиг. 1 и Фиг. 2) по следните формули за проба Тунис (1) и проба Узбекистан (2):

$$(1) \quad y = -25.61 * \exp(x/-100.05) + 61.74$$

$$(2) \quad y = -54,06 * \exp(x/-177.20) + 76.12$$

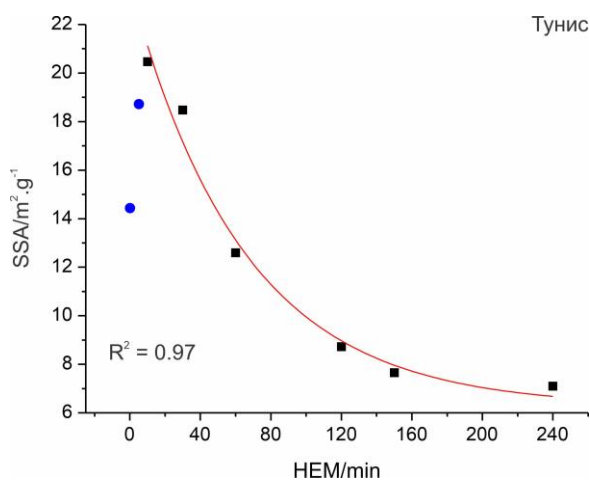


Фиг. 1. Тунис – експоненциална зависимост на НЕМ от P₂O₅^{ass}/P₂O₅^{tot} (● - стойност извън зависимостта)

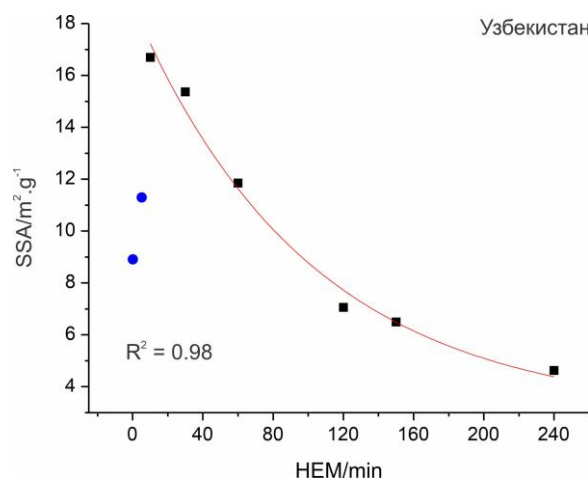


Фиг. 1. Узбекистан – експоненциална зависимост на НЕМ от P₂O₅^{ass}/P₂O₅^{tot} (● - стойност извън зависимостта)

Стойностите на SSA и на двете серии (Таблица 1) показват рязко увеличение от изходната руда към пробите, смлени до време 10 min. При смилане и на двете серии от 30 до 240 min се наблюдава намаляване на SSA. Достатъчният брой проби за време на НЕМ между 30 и 240 min позволява построяване на експоненциална зависимост на намаляване на стойностите на SSA, представена на Фиг. 3 и Фиг. 4.



Фиг. 3. Тунис – експоненциална зависимост на НЕМ от SSA (● - стойности извън зависимостта)



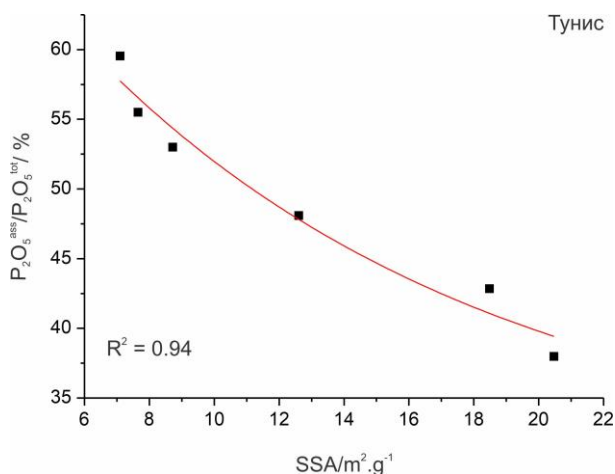
Фиг. 4. Узбекистан – експоненциална зависимост на НЕМ от SSA (● - стойности извън зависимостта)

Пробите от Тунис показват най-добро съвпадение към експоненциално намаляваща функция $R^2 = 0.97$ (Фиг. 3) по формула (3), а тези от Узбекистан – $R^2 = 0.98$ (Фиг. 4) – по формула (4):

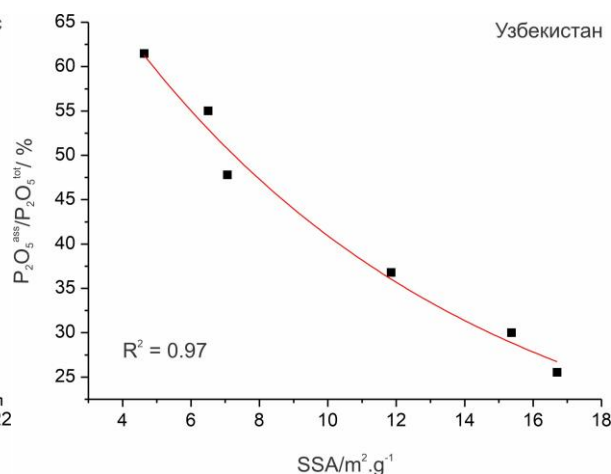
$$(3) \quad y = 17.35 * \exp(x/64.72) + 6.25$$

$$(4) \quad y = 15.78 * \exp(x/-100.66) + 2.93$$

Функционалните зависимости, представени на фигури 1-4, имат един общ параметър – време за НЕМ, което позволява той да бъде елиминиран и да се построи нова зависимост, показваща връзката между останалите два параметъра - на $P_2O_5^{ass}$ и SSA. Построените нови зависимости са представени на Фиг. 5 (за образците от Тунис) и на Фиг. 6 (за образците от Узбекистан).



Фиг. 5. Тунис – експоненциална зависимост на SSA от $P_2O_5^{ass}/P_2O_5^{tot}$



Фиг. 6. Узбекистан – експоненциална зависимост на SSA от $P_2O_5^{ass}/P_2O_5^{tot}$

Установена е експоненциална намаляваща зависимост на SSA от $P_2O_5^{ass}$ с най-добро съвпадение $R^2 = 0.94$ за пробите от Тунис по формула (5) $R^2 = 0.97$ за пробите от Узбекистан по формула (6):

$$(5) \quad y = 49.22 * \exp(-x/12.52) + 29.82$$

$$(6) \quad y = 78.41 * \exp(-x/10.27) + 11.30$$

Получената нова зависимост позволяват определяне стойностите на SSA от тези на $P_2O_5^{ass}$ и обратно, което позволява намаляване броя експериментални измервания. Функционалната зависимост позволява и смилане на по-малък брой времена и математическо определяне на стойностите други времена на смилане.

Заклучение

Получена е нова функционална зависимост между SSA от тези на $P_2O_5^{ass}$, която оптимизира научната работа за разработване на екологичен метод за преработка на фосфоритови руди чрез:

- експериментално измерване само на единия от двата параметъра;
- извършване на НЕМ при по-малък на брой времена и математическо изчисляване на стойностите за SSA и $P_2O_5^{ass}$ за необходимите други времена на НЕМ активация.

Финансиране: Тази работа е подкрепена от Оперативна програма "Наука и образование за интелигентен растеж", съфинансирана от Европейския съюз чрез Европейските структурни и инвестиционни фондове с безвъзмездна финансова помощ BG05M2OP001-1.001-0008 на Националния център по мехатроника и чисти технологии (В. П.)

Благодарности: Авторите изказват благодарност на Нов български университет, Департамент "Природни науки" и Лаборатория по геология - БФ.

Литература:

1. Pelovski, Y., V. Petkova, I. Dombalov, Thermotribochemical treatment of low grade natural phosphates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 88, 207–212.
2. Tõnsuaadu, K., T. Kaljuvee, V. Petkova, R. Traksmäa, V. Bender, K. Kirsimäe, Impact of mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 100, 104–109.
3. Elliot, J. C., Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphate, studies in inorganic chemistry. Amsterdam: Elsevier; 1994
4. Чайкина, М.В., Механохимия природных и синтетических апатитов, Изд. СО РАН, филиал “Гео”, Новосибирск, 2002, 223.
5. Petkova, V., Y., Pelovski, I. Dombalov, K.Tonsuaadu, Thermochemical investigations of Natural Phosphate with Ammonium Sulphate additive. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 80, 701-708.
6. Yaneva, V., O. Petrov, V. Petkova. Structural and Spectroscopic Studies of the Nanosize Appatite (Syrian). *Materials Research Bulletin*, 2009, 44, 693–699.
7. Balaz, P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin: Springer; 2008.
8. Jebri, S, H. Boughzala, A. Bechrifa, M. Jemal. Structural analysis and thermochemistry of “A” type phosphostrontium carbonate hydroxyapatites. *J Therm Anal Cal.*, 107(3), 2012, 963–72.
9. Petkova, V., V. Koleva, B. Kostova, S. Sarov. Structural and thermal transformations on high energy milling of natural apatite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121, 1, 217–225.
10. Petkova, V., B. Kostova, M. Kadiyski, T. Kaljuvee, Influence of SiO₂ on thermal behavior of high energy activated natural phosphorites. Book of abstracts CCTA 12th Conference on calorimetry and thermal analysis of the Polish society of calorimetry and thermal analysis (PTKAT) and 5th Joint Czech - Hungarian - Polish – Slovakian thermoanalytical conference. Maria Curie-Skodowska University Press, ISBN 978-83-7784-684-1. 2015, 218–220.