

ДЕЗИНТЕГРАТОРНАЯ ОБРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РУД

Колобов М.Ю., Колобова В.В.,

Колобов Михаил Юрьевич

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

E-mail: mikhaikolobov@rambler.ru

Колобова Валентина Владимировна

Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени Д.К. Беляева,

г. Иваново, Россия. 153012, Ивановская область, г. Иваново, ул. Советская, д. 45.

E-mail: kolobovavv@mail.ru

Получение фосфорных удобрений - энергоёмкое, высокотехнологичное производство. Одним из путей переработки руд фосфоритных месторождений является метод механической активации. При измельчении фосфоритов получают фосфоритную муку, которую используют в качестве фосфорного удобрения. Оптимальное питание фосфором повышает урожай, качество и сроки хранения продукции. Дезинтеграторная обработка фосфоритов Каратау позволяет производить их частичное обогащение, при этом до 75% фосфорсодержащих соединений содержится во фракциях менее 150 мкм, а максимальное количество производных кремния (кварц, халцедон) – во фракциях с размерами более 315 мкм. Кроме того, высокоскоростная ударная обработка фосфоритов увеличивает степень активности полученного продукта, которая выражается повышением растворимости фосфорного ангидрида в лимонной кислоте. Для наиболее эффективного использования обработанных в дезинтеграторе фосфоритов в бескислотной технологии получения фосфорных удобрений необходимо производить высокоскоростную обработку фосфорсодержащей руды непосредственно перед проведением последующих технологических операций.

Ключевые слова: фосфорные удобрения, измельчение, механоактивация, фосфоритная мука, дезинтегратор, растворимость.

DISINTEGRATOR PROCESSING OF PHOSPHORUS-CONTAINING ORES

Kolobov M.Yu., Kolobova V.V.

Kolobov Mikhail Yurievich, Sakharov Sergey Evgenievich, Chagin Oleg Vyacheslavovich

Ivanovo State University of Chemical Technology,

Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.

E-mail: mikhaikolobov@rambler.ru

Kolobova Valentina Vladimirovna

Ivanovo State Agricultural Academy named after D.K. Belyaeva,

Ivanovo, Russia. 153012, Ivanovo region, Ivanovo, st. Sovetskaya, 45.

E-mail: kolobovavv@mail.ru

The production of phosphate fertilizers is an energy-intensive, high-tech production. One of the ways of processing ores of phosphorite deposits is the method of mechanical activation. When grinding phosphorites, phosphate rock is obtained, which is used as a phosphate fertilizer. Optimal phosphorus nutrition increases yield, quality and shelf life of products. Disintegrator processing of Karatau phosphorites allows for their partial enrichment, while up to 75% of phosphorus-containing compounds are contained in fractions of less than 150 microns, and the maximum amount of silicon derivatives (quartz, chalcedony) is in fractions with sizes of more than

315 microns. In addition, high-speed impact processing of phosphorites increases the degree of activity of the obtained product, which is expressed by an increase in the solubility of phosphoric anhydride in citric acid. For the most efficient use of phosphorites processed in the disintegrator in the acid-free technology for obtaining phosphate fertilizers, it is necessary to carry out high-speed processing of phosphorus-containing ore immediately before carrying out subsequent technological operations.

Keywords: phosphate fertilizers, grinding, mechanical activation, phosphate rock, disintegrator, solubility.

Оптимальное питание фосфором повышает урожай, качество и сроки хранения продукции. Кроме того, повышается зимостойкость, засухоустойчивость, устойчивость растений к полеганию и болезням. Фосфорное питание стимулирует развитие корневой системы, она сильнее ветвится и глубже проникает в почву, что, в свою очередь, способствует улучшению снабжения растений питательными элементами и влагой. При недостатке фосфора в почве резко снижается эффективность азота, а применение высоких доз азота приводит к падению урожайности [1].

В природе не существует естественных источников пополнения запасов фосфора в почве. Запас подвижных фосфатов может служить одной из главных характеристик окультуренности почвы. Оптимальное содержание подвижного фосфора в почве, при котором можно наращивать урожаи сельскохозяйственных культур, должно составлять 15–30 мг/кг почвы. При содержании подвижного фосфора около 22–27 мг/кг почвы формируется самый высокий урожай зерновых культур.

Получение фосфорных удобрений простых и сложных (суперфосфат, аммофос и др.) - энергоёмкое, высокотехнологичное производство. Во всех странах возрастает интерес к менее энергоёмким, дешевым их видам, к которым относится недостаточно применяемая фосфоритная мука. Производится фосфоритная мука путём помола предварительно обогащённых фосфоритов [2].

Одним из путей переработки руд фосфоритных месторождений является метод механической активации. Широкое распространение получили измельчители центробежного действия [3-10].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения дезинтегратора для обработки фосфорсодержащих руд. При измельчении фосфоритов получают фосфоритную муку, которую используют в качестве фосфорного удобрения. Однако соединения $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca_5F(PO_4)_3$ малорастворимы в почвенных водах, и поэтому фосфор, содержащийся в фосфоритной муке, очень мало и медленно усваивается растениями. Таким образом, фосфоритная мука является трудноусваиваемым удобрением и при тонком

помоле оказывается эффективной только на кислых подзолистых почвах [11].

Процесс получения искусственных фосфорных удобрений заключается в переводе трудноусвояемого растениями фосфора, содержащегося в фосфатных рудах, в растворимую, усвояемую форму. Одновременно с этим стремятся к получению фосфорных удобрений с возможно большей концентрацией фосфора. Экономически наиболее эффективным является использование для механохимического получения удобрений фосфорного сырья низкого качества и сырья из малых месторождений, где невыгодна организация сернокислотного или термического производства фосфорных удобрений. Простота осуществления является основным преимуществом механохимической технологии. Проводятся только две операции: дробление больших кусков и механическая активация. Для получения удобрения не используется серная кислота. Механическая обработка исследуемого материала производилось в разработанном дезинтеграторе [6]. В качестве модельного материала были выбраны фосфориты Каратау, так как они содержат наименьшее количество растворимого фосфорного ангидрида (P_2O_5) по сравнению с другими видами фосфатного сырья.

Гранулометрический состав продукта измельчения фосфоритов в мельницах ударного действия зависит от скорости, при которой проводится процесс механической обработки. С увеличением скорости обработки растёт процентное содержание мелкой фракции.

Так, например, если при скорости нагружения частиц фосфорита 50 м/с содержание фракций менее 0,2 мм составляло 68%, то при скорости 135 м/с оно соответствовало 99%.

Известно, что руды фосфоритных месторождений Каратау характеризуются неоднородным и сложным минералогическим составом. Большое разнообразие форм связи минералов друг с другом, наличие в фосфорите полиморфных включений кремнистых, карбонатных и других компонентов, зачастую определяют трудности разделения руд по минеральному составу механическими способами.

Как показали наши исследования, при высокоскоростном ударном способе измельчения фосфоритов становится возможным улучшение условий последующего разделения P_2O_5 и кремнийсодержащих компонентов. При высокоскоростном ударе процесс разрушения носит избирательный характер, то есть разрушение происходит по тем плоскостям, где фосфорный ангидрид соединен с кремнием или его производными.

Микроскопические исследования тонкоизмельченного фосфорита показали, что при ударном способе измельчения происходит почти полное отделение кремнийсодержащих соединений от других компонентов руды. Частицы кварца, полученные путем обработки фосфорита в

дезинтеграторе, имели одинаковую форму поверхности до и после кислотной обработки.

При измельчении фосфоросодержащих руд в дезинтеграторе возможна высокая степень вскрытия составляющих компонентов. В связи с этим посредством химического анализа была определена концентрация кремнийсодержащих соединений в продукте измельчения при обработке фосфорита в дезинтеграторе и шаровой мельнице. Результаты эксперимента показали, что наибольшее количество кремнийсодержащих соединений содержится в области частиц с размером 315–630 мкм (рис. 1).

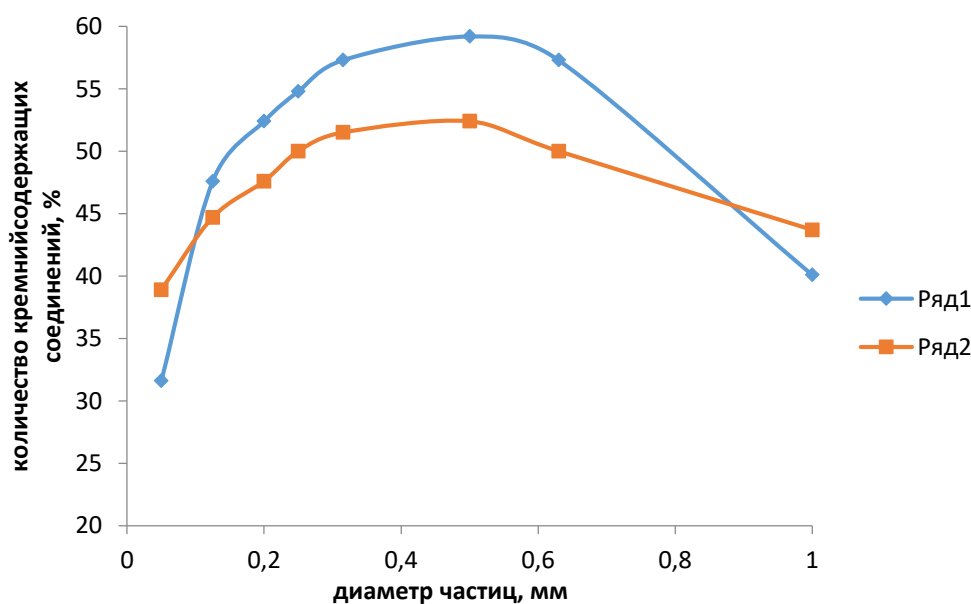


Рис. 1. Зависимость количества кремнийсодержащих соединений в фосфорите от начального размера частиц
 ряд 1 – измельчение в дезинтеграторе; ряд 2 – измельчение в шаровой мельнице
 Fig. 1. Dependence of the amount of silicon-containing compounds in phosphorite from the initial particle size
 row 1 - grinding in a disintegrator; row 2 - grinding in a ball mill

Таким образом, при обработке фосфоритных руд в дезинтеграторе возможно частичное вскрытие минералов, при этом наибольшее количество фосфоросодержащих соединений (до 75%) оказывается, в основном, во фракциях меньших 150 мкм. Экспериментальные исследования по измельчению фосфоритов в мельницах ударного действия показали, что при высокоскоростной механической обработке фосфоросодержащих руд происходит их механохимическая активация, то есть повышается растворимость труднорастворимых соединений. Показателем активности мате-

риала может служить растворимость фосфоритов в лимонной кислоте.

На рис. 2 представлены результаты сравнительных исследований по определению лимоннокислой растворимости фосфорита, измельченного в дезинтеграторе и в щековой дробилке.

С целью наиболее правильной оценки степени активности материала его растворимость представлена в виде отношения растворимости P_2O_5 в лимонной кислоте к полному содержанию фосфорного ангидрида в исследуемой пробе.

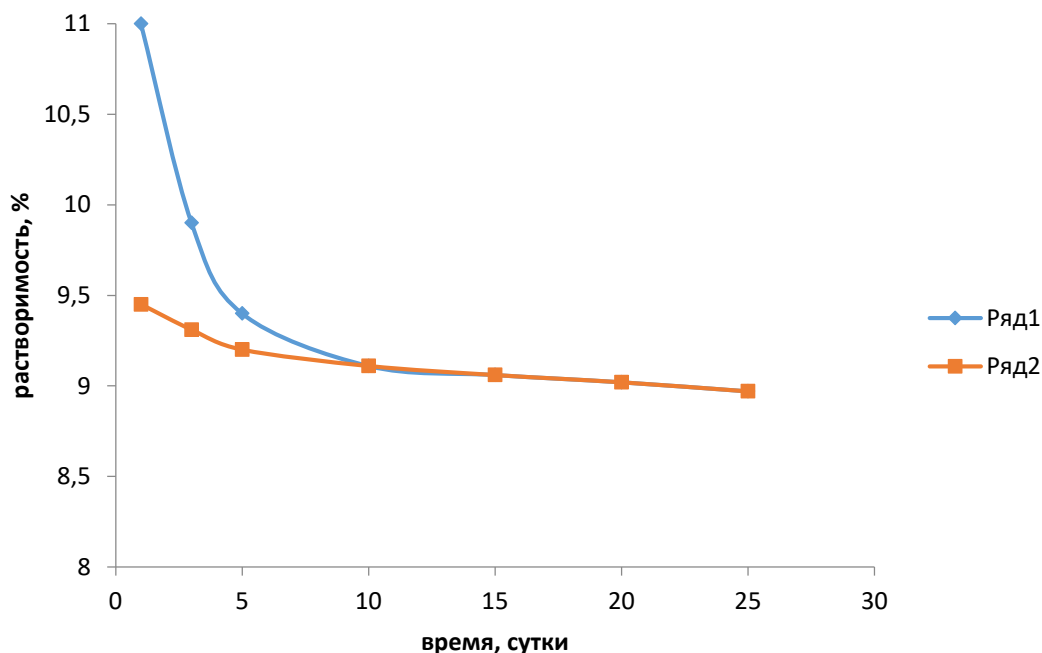


Рис. 2. Изменение растворимости механически активированного фосфорита Каратау во время его хранения
 ряд 1 – измельчение в дезинтеграторе; ряд 2 – измельчение в щековой дробилке
 Fig. 2. Changing the solubility of mechanically activated phosphorite Karatau during its storage
 row 1 - grinding in a disintegrator; row 2 - crushing in a jaw crusher

При измельчении фосфорита в щековой дробилке это отношение остается практически неизменным; обработка материала в дезинтеграторе приводит к увеличению лимоннокислой растворимости, которая с течением времени уменьшается. Дезинтеграторная обработка фосфоритов Каратау позволяет производить их частичное обогащение, при этом до 75% фосфоросодержащих соединений содержится во фракциях менее 150 мкм, а максимальное количество производных кремния (кварц, халцедон) – во фракциях с размерами более 315 мкм. Кроме того, высокоскоростная ударная обработка фосфоритов увеличивает степень активности полученного продукта, которая выражается повышением растворимости фос-

форного ангидрида в лимонной кислоте.

При хранении активированных фосфоритов их реакционная способность снижается. Для наиболее эффективного использования обработанных в дезинтеграторе фосфоритов в бескислотной технологии получения фосфорных удобрений необходимо производить высокоскоростную обработку фосфоросодержащей руды непосредственно перед проведением последующих технологических операций.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Муравин Э.А., Титова В.И. Агрохимия. М.: Колос, 2009. 462 с.
2. Титова В.И., Варламова Л.Д., Дабахова Е.В., Бахарев А.В. Изучение фосфорных удобрений и фосфатного состояния почв. *Агрохимический вестник*. № 2. 2011. С. 3–6.
3. Колобова В.В., Колобов М.Ю. Математическая модель процессов накопления и диссипации энергии в материале при его обработке в измельчителе-активаторе. *Аграрный вестник Верхневолжья*. 2015. № 1 (10). С. 46–49.

REFERENECES

1. Muravin E.A., Titova V.I. Agrochemistry. M.: Kolos, 2009. 462 p.
2. Titova V.I., Varlamova L.D., Dabakhova E.V., Bakharev A.V. The study of phosphate fertilizers and the phosphate state of soils. *Agrochemical Bulletin*. N 2. 2011. P. 3–6.
3. Kolobova V.V., Kolobov M.Yu. Mathematical model of the processes of accumulation and dissipation of energy in the material during its processing in the grinder-activator. *Agrarian Bulletin of the Upper Volga Region*. 2015. N 1

4. **Колобов М.Ю., Козловский А.Э., Колобова В.В.** Использование механической активации поливинилхлорида в производстве тентовых материалов. *Аграрный вестник Верхневолжья*. Иваново, 2019. № 3 (28). С. 83–88.
5. **Колобов М.Ю., Чагин О.В., Блиничев В.Н.** Повышение долговечности рабочих органов центробежно-ударных измельчителей. *Российский химический журнал*. Иваново, 2019. Т. LXIII, № 3–4. С. 40–44. DOI: 10.6060/rcj.2019633.5
6. **Колобов М.Ю., Козловский А.Э., Сахаров С.Е., Бойцова В.В., Грименицкий П.Н., Колобова В.В.** Повышение эффективности процесса измельчения в дезинтеграторе. Надежность и долговечность машин и механизмов. Сборник материалов XI Всероссийской научно-практической конференции. Иваново, 16 апреля 2020. С. 380–382.
7. **Гущина Т.В., Гущина Е.А., Колобов М.Ю., Блиничев В.Н.** Исследование мельницы ударно-отражательного действия. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново, 2020. № 3. С. 54–59.
8. **Колобова В.В., Колобов М.Ю.** Повышение эффективности применения гипсовых материалов. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. Иваново, 2021. № 4. С. 50–55.
9. **Колобов М.Ю., Чагин О.В., Блиничев В.Н.** Increase of Longevity of Working Organs of Centrifugal-Shock Grinding Down. *Russian Journal of General Chemistry*. 2021. Vol. 91, N 6. P. 1205-1208.
10. **Колобов М.Ю., Блиничев В.Н., Колобова В.В.** Дезинтеграторная обработка наполнителей. Новые материалы и технологии в машиностроении: сборник научных трудов. Выпуск 36. Брянск, 2022. С. 36–38.
11. **Позин М.Е.** Технология минеральных удобрений. Л.: Химия. 1989. 352 с.
4. **Kolobov M.Yu., Kozlovsky A.E., Kolobova V.V.** The use of mechanical activation of polyvinyl chloride in the production of tent materials. *Agrarian Bulletin of the Upper Volga Region*. Ivanovo, 2019. N 3 (28). P. 83–88.
5. **Kolobov M.Yu., Chagin O.V., Blinichev V.N.** Increasing the durability of the working bodies of centrifugal impact grinders. *Russian chemical journal*. Ivanovo, 2019. Vol. LXIII, N 3–4. P. 40–44. DOI: 10.6060/rcj.2019633.5
6. **Kolobov M.Yu., Kozlovsky A.E., Sakharov S.E., Boitsova V.V., Grimenitskii P.N., Kolobova V.V.** Improving the efficiency of the grinding process in the disintegrator. Reliability and durability of machines and mechanisms. Collection of materials of the XI All-Russian scientific-practical conference. Ivanovo, April 16, 2020. P. 380–382.
7. **Gushchina T.V., Gushchina E.A., Kolobov M.Yu., Blinichev V.N.** Research of a mill of shock-reflective action. *Modern science-intensive technologies. Regional application*. Ivanovo, 2020. N 3. P. 54–59.
8. **Kolobova V.V., Kolobov M.Yu.** Improving the efficiency of the use of gypsum materials. *Modern science-intensive technologies. Regional application*. Ivanovo, 2021. N 4. P. 50–55.
9. **Kolobov M.Yu., Chagin O.V., Blinichev V.N.** Increase of Longevity of Working Organs of Centrifugal-Shock Grinding Down. *Russian Journal of General Chemistry*. 2021 Vol. 91, N 6. P. 1205-1208.
10. **Kolobov M.Yu., Blinichev V.N., Kolobova V.V.** Disintegrator processing of fillers. New materials and technologies in mechanical engineering: a collection of scientific papers. Issue 36. Bryansk, 2022. P. 36–38.
11. **Pozin M.E.** Technology of mineral fertilizers. L.: Chemistry. 1989. 352 p.