

Structural Transformations after Mechanical Activation of Natural Phosphorite Originating from Syria

V. YANEVA, V. PETKOVA and I. DOMBALOV

УДК 541.18.053:549.753.1:53.091

Структурные преобразования сирийского фосфорита при механохимической активации

В. ЯНЕВА¹, В. ПЕТКОВА², И. ДОМБАЛОВ³

¹Технический университет, ул. Студентска, 1, 9010 Варна (Болгария)

²Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии Болгарской академии наук, ул. Академика Г. Бончева, бл. 107, 1113 София (Болгария)

E-mail: vilmar@dir.bg

³Химико-технологический и металлургический университет, бульвар Климента Охридски, 8, 1756 София (Болгария)

Аннотация

Исследовано влияние механохимической активации (МХА) на структуру и свойства сирийского фосфорита. С использованием методов рентгенофазового анализа, инфракрасной и электронной спектроскопии и термического анализа изучены характер структурных изменений и их влияние на растворимость активированного сирийского фосфорита. Установлено, что в процессе МХА в исходном фосфорите происходят существенные структурные нарушения, которые приводят к повышению реакционной способности и растворимости механохимически активированных образцов фосфорита.

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе встречаются многочисленные публикации, посвященные механохимической активации (МХА) природных фосфатов и доказывающие возможность практически полного превращения фосфора в усвояемые формы в результате применения механохимического метода для переработки природных фосфатов с целью получения минеральных удобрений [1–4]. Увеличение содержания усвояемых форм фосфора и повышение реакционной способности фосфатов объясняется структурными изменениями, которые происходят в результате механического воздействия [1]. В процессе механохимической активации происходят такие превращения, как механолиз CaCO_3 и $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Самый важный результат – это значительное увеличение содержания усвояемых форм фосфора в механически активированном фосфате [4–9].

Сирийский фосфорит – один из самых широко используемых фосфоритов. Тем не менее изменения, происходящие в структуре сирийского фосфорита в условиях МХА, изучены недостаточно.

Цель настоящей публикации – исследование характера структурных изменений с помощью рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС), электронной микроскопии (ЭМ) и термического анализа (ТА) и их влияния на растворимость активированного сирийского фосфорита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования использован сирийский фосфорит следующего химического состава, массовая доля, %: P_2O_5 (общ.) 29.5, P_2O_5 (л.р.) 6.9, F 3.2, CaO 46.5, R_2O_3 (R = Al, Fe) 0.55, SO_3 1.1, SiO_2 7.3, MgO 0.35, Cl 0.05, CO_2 6.2, содержа-

ние влаги 3.14 %; средний гранулометрический состав частиц 0.08 мм.

Механохимическую активацию сирийского фосфорита проводили в планетарной мельнице Pulverisette-5 (фирма Fritsch, Германия) со скоростью 320 мин⁻¹, время активации 30–300 мин, мелющие тела (МТ) – хром-никелевая сталь, масса МТ 400 г, количество МТ 100, диаметр МТ 10 мм, масса образцов для механохимической активации 20 г.

Степень превращения неусвояемых форм в усвояемые оценивали по содержанию растворимого Р₂О₅ в растворах 2 % лимонной кислоты и цитрата аммония (рН 7) в соответствии с Болгарским государственным стандартом 13418–80.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН (CuK_α-излучение). По данным РФА определяли степень аморфизации фосфорита по формуле: $A_m = 100 - K$, где $K = 100(I_{MA}/I_{исх})$ – степень кристалличности; I_{MA} и $I_{исх}$ – интенсивности основных рефлексов механохимически активированного и исходного образцов соответственно [1]. Структура исходного сирийского фосфата вполне кристаллическая, не содержит аморфной фазы. Аморфизацию апатита оценивали как среднеарифметическое суммы интенсивностей трех рефлексов с межплоскостными расстояниями $d = 2.78, 2.69, 2.62 \text{ \AA}$.

Эксперименты по ТГ, ДТГ и ДТА проведены с использованием термоаналитического комплекса Stanton Redcroft (Англия) в температурном интервале 20–1400 К со скоростью нагревания 10 К/мин в газовой среде (воздух). Масса образцов (15 ± 0.3) мг.

Исследования методом электронной микроскопии осуществляли на сканирующем электронном микроскопе PHILIPS PH, модель SEM 515 в условиях вторичной электронной эмиссии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения растворимости

Необработанный сирийский фосфорит характеризуется растворимостью (Р₂О₅(усв.)/Р₂О₅(общ.), %) в растворах цитрата аммония величиной, равной 11.2, лимонной кислоты –

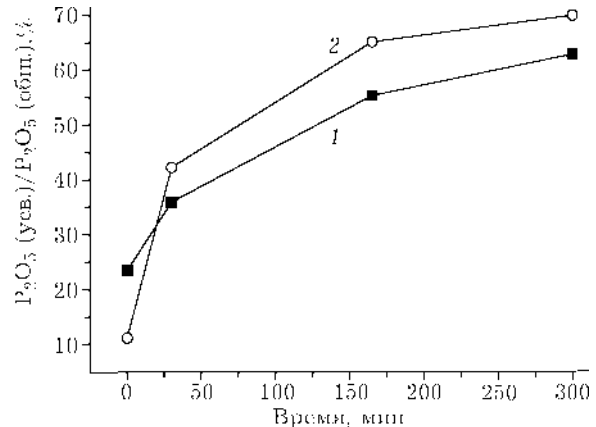


Рис. 1. Зависимость растворимости сирийского фосфорита от продолжительности механохимической активации в растворах: 1 – 2% лимонная кислота, 2 – цитрат аммония (рН 7).

23.5. Изменение растворимости механоактивированных образцов сирийского фосфорита представлено на рис. 1. Видно, что растворимость быстро повышается с увеличением времени активации, что особенно заметно в случае цитрата аммония, и достигает максимального значения при продолжительности активации 165 мин. Увеличение времени активации приводит к установлению стационарного состояния, что отмечалось и другими авторами [1].

С повышением времени активации (до 165 мин) регистрируется быстрое возрастание степени аморфизации, за которым следует замедление и установление постоянных значений (рис. 2). Прямая корреляция между растворимостью и степенью аморфизации от-

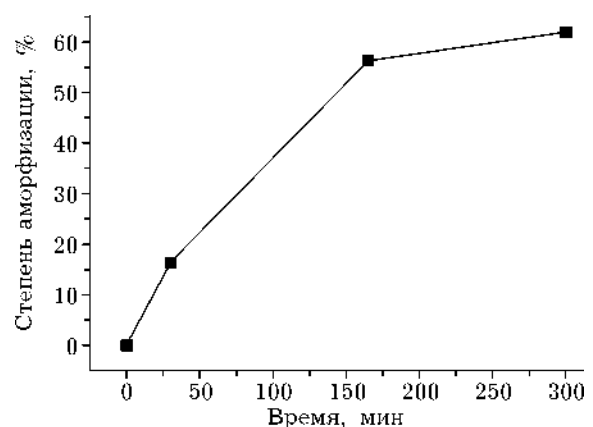


Рис. 2. Зависимость степени аморфизации сирийского фосфорита от продолжительности механохимической активации.

ТАБЛИЦА 1

Данные рентгенофазового анализа образцов сирийского фосфорита (СФ)

Образец СФ	Идентифицированные фазы
Исходный	Ca ₅ F(PO ₄) ₃ – 4.04, 3.83, 3.42, 3.18, 2.78, 2.68, 2.62, 2.49, 2.27, 2.23, 2.11, 2.05, 1.92, 1.87, 1.83, 1.79, 1.75, 1.72, 1.63, 1.46, 1.45, 1.42 SiO ₂ – 4.25, 3.32, 1.81 β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ – 5.27, 4.07, 3.42, 3.01, 2.89, 2.60, 2.01, 1.93 CaCO ₃ – 3.83, 3.03, 2.49, 2.28, 2.10, 1.90, 1.85
Активированный в течение, мин:	
30	Ca ₅ F(PO ₄) ₃ , SiO ₂ , CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ · xH ₂ O – 3.47, 2.83, 2.72, 1.95, 1.85 Ca ₂ P ₂ O ₇ · 2H ₂ O – 3.01, 2.61, 2.45, 2.27, 2.10, 1.89
165	Ca ₅ F(PO ₄) ₃ , SiO ₂ , CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ · xH ₂ O, Ca ₂ P ₂ O ₇ · 2H ₂ O
300	Ca ₅ F(PO ₄) ₃ , SiO ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ · xH ₂ O, Ca ₂ P ₂ O ₇ · 2H ₂ O

существует. Растворимость в 2 % растворе лимонной кислоты обусловлена локальными структурными дефектами фторапатита на призматической {3030} и пирамидальной {1231} плоскостях и определяется нарушениями ближнего порядка в кристаллической решетке апатита.

Растворимость фосфорита в растворе цитрата аммония зависит от типа дефектов, их локализации и степени стехиометрии Ca/P [1, 11] и увеличивается при соотношении Ca/P > 1.67 (для сирийского фосфорита Ca/P = 1.69) и с ростом продолжительности МХА. При продолжительной МХА возрастает количество дефектов в подрешетке комплексного аниона, т. е. замещений в PO₄-группе, что приводит к нарушениям дальнего порядка в кристаллической структуре апатита. Растворение в цитрате аммония осуществляется преимущественно по базисной плоскости (0002).

Увеличение растворимости в растворе цитрата аммония и степени аморфизации (см. рис. 1, 2) в данных экспериментах определяется продолжительностью МХА и свидетельствует о глубоких нарушениях, происходящих в структуре сирийского фосфорита во время МХА, что приводит к увеличению реакционной способности активированных образцов.

Результаты физико-химических анализов

Представляет интерес исследовать изменение растворимости в зависимости от нарушений структуры активированного сирийского фосфорита. По изменениям на дифрактограммах рефлексов основных фаз (и появлению новых) (рис. 3, табл. 1) и кристаллическости образцов на электронно-микроскопических снимках (рис. 4) можно косвенно судить о степени дефектности кристаллической структуры в зависимости от времени активации. При сопоставлении дифрактограмм неактивированного фосфорита с таковыми для активированных образцов установлена тенденция к уширению рефлексов и убыванию интенсивности линий. Это особенно хорошо выражено для основного триплета фторапатита кальция (2.78 Å, 2.69 Å, 2.62 Å). Зарегистрированные изменения рефлексов на дифрактограммах активированных образцов свидетельствуют о повышении степени аморфизации и нарушениях трехмерной периодичности структуры. То же самое подтверждается и электронно-микроскопическими исследованиями, где особенно хорошо видно уменьшение размера кристаллитов и исчезновение характерного кристаллического вида образцов (см. рис. 4). Кроме структурных изменений, результаты РФА показывают наличие рефлексов двух новых фаз: Ca₃(PO₄)₂ · xH₂O

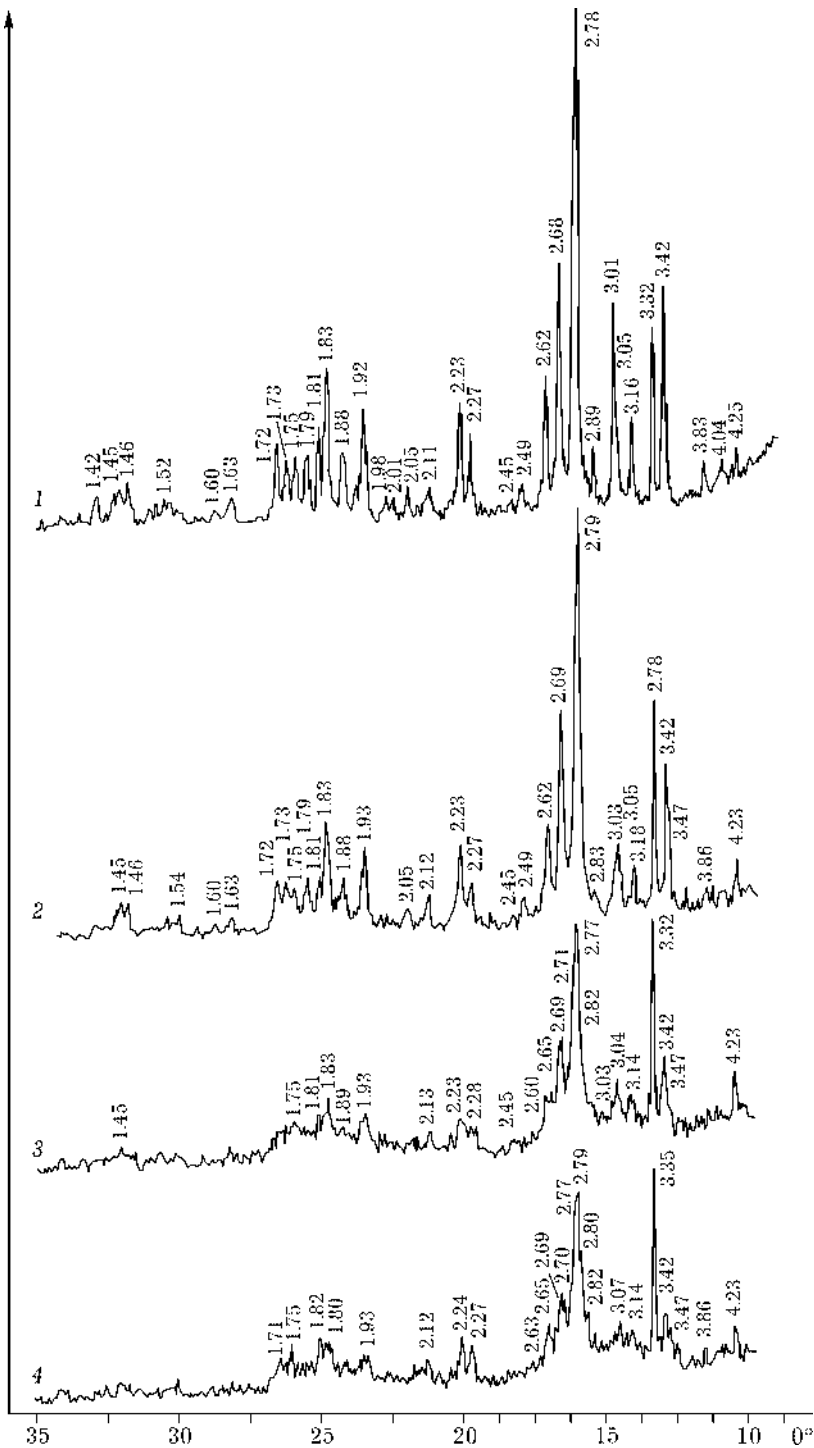


Рис. 3. Дифрактограммы образцов сирийского фосфорита: 1 – исходный, 2–4 – механохимически активированный в течение 30 (2), 150 (3) и 300 мин (4).

и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 2$. Присутствие этих двух соединений в твердом продукте после активации служит доказательством осуществления твердофазного синтеза.

Существенную роль при нарушении кристалличности структуры играет наличие кар-

бонатной группы. На дифрактограмме исходного сирийского фосфорита наличие кальция устанавливается по самым интенсивным рефлексам ($d = 3.03, 3.86, 2.49 \text{ \AA}$), которые в процессе активации исчезают (см. рис. 3, табл. 1). Это дает основание утверждать, что

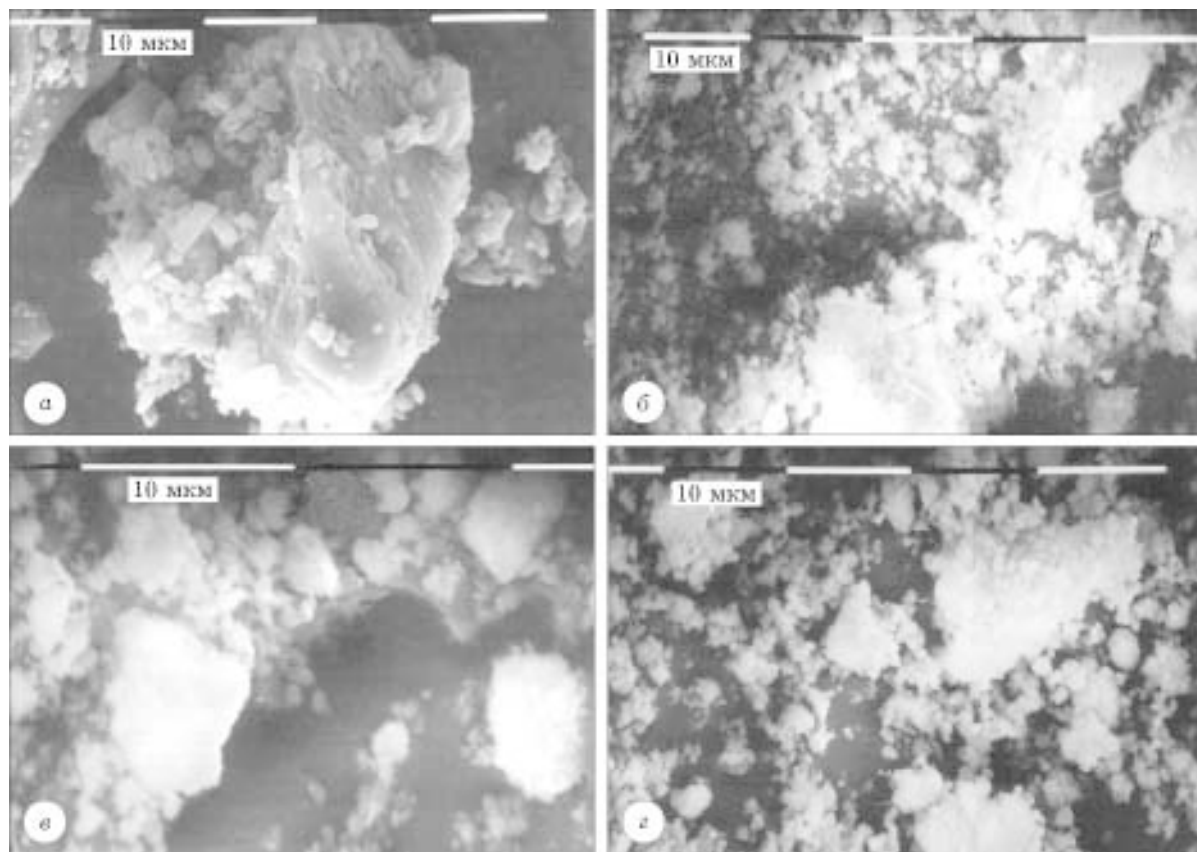


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов сирийского фосфорита: *a* – исходный, *б-г* – механохимически активированный в течение 30 (*б*), 165 (*в*) и 300 мин (*г*).

в процессе МХА осуществляется механолиз свободных карбонатов, что способствует повышению растворимости активированных образцов.

О глубоких структурных нарушениях в процессе МХА свидетельствуют также результаты ИКС активированных образцов. Механохимическая активация приводит к изменениям полос колебаний основных функциональных групп фосфорита – PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и OH^- (рис. 5), наблюдается типичное для МХА уширение валентных полос PO_4^{3-} при частоте 1045 см^{-1} . После 30 мин активации снижается интенсивность полосы при частоте $\nu_1(\text{PO}_4^{3-}) = 970 \text{ см}^{-1}$ и появляется тенденция к ее исчезновению. Все это является доказательством нарушения ближнего порядка. В процессе активации увеличивается активная поверхность фосфорита и появляются новые поверхности [11], что приводит к ускорению и повышению степени связывания водяных паров из воздуха и хорошо заметно для структурно-связанного иона OH^- ($d = 1650 \text{ см}^{-1}$). С увеличением времени акти-

вации интенсивность полос $\nu_3(\text{CO}_3) = 1435 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3(\text{CO}_3) = 1460 \text{ см}^{-1}$ увеличивается. Появляется новая полоса $\nu_3(\text{CO}_3) = 1515 \text{ см}^{-1}$, обусловленная, по-видимому, внедрением CO_3^{2-} в места структурных нарушений в активированных образцах [8]. После 165 мин активации ширина колебательных полос увеличивается, а их интенсивность уменьшается. Сдвиг полосы валентных колебаний CO_3^{2-} в сторону более высоких значений частот подтверждает выводы некоторых других исследователей [1, 11] о том, что присутствие карбонатов приводит к глубокому нарушению структуры фосфорита из-за включения CO_3^{2-} в вакансии фосфатного тетраэдра и каналы структуры. Этим фактом можно объяснить и повышение растворимости активированных образцов в растворе цитрата аммония. После МХА в ИК-спектрах появляются характерные для $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона ($\nu_s(\text{P-O-P}) = 685, 775 \text{ см}^{-1}$; $\nu_s(\text{PO}_3) = 990 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(\text{PO}_3) = 1140 \text{ см}^{-1}$) колебательные полосы, которые подтверждают результаты РФА.

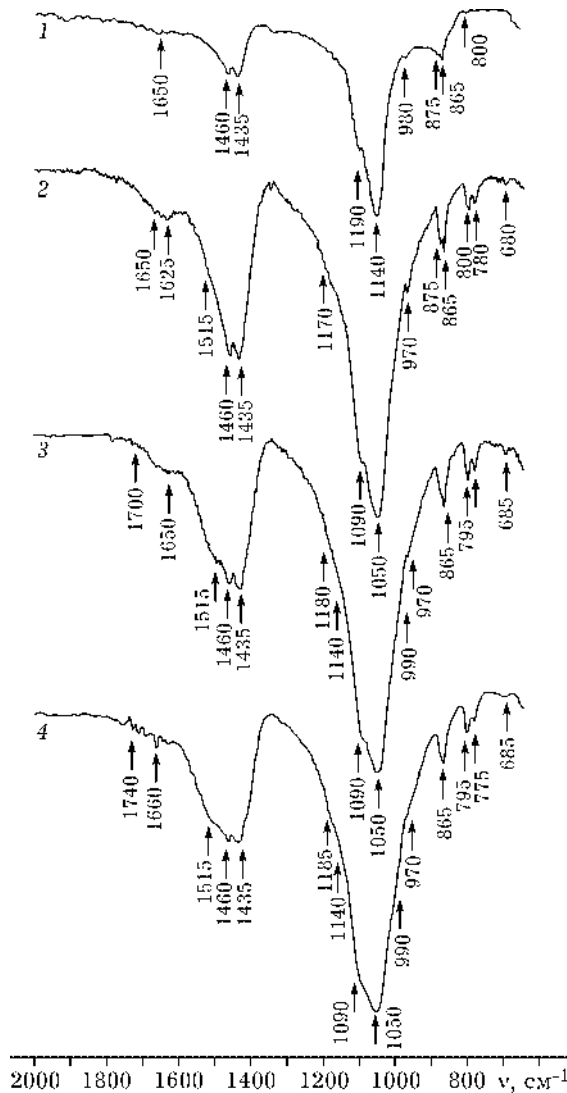


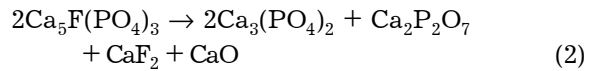
Рис. 5. ИК-спектры образцов сирийского фосфорита: 1 – исходный, 2–4 – механохимически активированный в течение 30 (2), 165 (3) и 300 мин (4).

Полученные результаты РФА, ИКС и ЭМ доказывают возможность образования цепей фосфатного иона, которые в данном случае проявляются в виде образования кристаллогидрата $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в активированных фосфатных образцах. Вероятно, под воздействием аккумулированной механической энергии и с учетом распределения в структуре фосфорита образование $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ -групп является энергетически самым выгодным для системы.

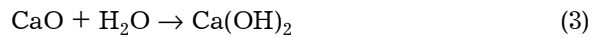
Присутствие $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в форме кристаллогидратов в спектрах РФА и ИКС объясняется поглощением влаги из воздуха после МХА образцов.

Химизм процессов, которые, вероятнее всего, протекают во время активации, мо-

жет быть представлен следующими реакциями:



Оксид кальция, по-видимому, взаимодействует с водяными парами и CO_2 из воздуха, образуя побочные продукты по реакциям



Присутствие дифракционных линий $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в виде кристаллогидратов в твердых продуктах после МХА подтверждает предполагаемый механизм реакций. Можно предположить, что полученные во время МХА соединения также имеют структуру, характеризующуюся высокой дефектностью и нестехиометричностью. Вероятно, они имеют другую растворимость по сравнению с аналогами этих соединений в чистом виде. Доказательством этого предположения можно считать полученные результаты по растворимости в растворах лимонной кислоты и цитрата аммония, а также зарегистрированное уменьшение интенсивности рефлексов на дифрактограммах МХА-образцов.

Результаты термического анализа

На рис. 6 представлены результаты по нагреванию неактивированного и активированного сирийского фосфорита в температурном интервале до 1400 К и динамическом режиме нагревания. Адсорбированная вода выделяется из структуры апатита в широком температурном интервале – 373–783 К, а выделение CO_3^{2-} реализуется после 893 К. Зарегистрированные массовые потери (5.9 %) при нагревании исходного сирийского фосфорита до 1117.5 К объясняются выделением физически-связанной, кристаллизационной и структурно-связанной воды, декарбонизацией CO_2 , связанного в структуре фосфорита, и карбонатов. Анализ ТГ-, ДТА-, ДТГ-зависимостей активированных образцов в указанном температурном интервале показывает увеличение массовых потерь (см. рис. 6). Вместе с тем регистрируется новый эндотермический эффект в температурном интервале 350–666 К, который связан с дегидратацией

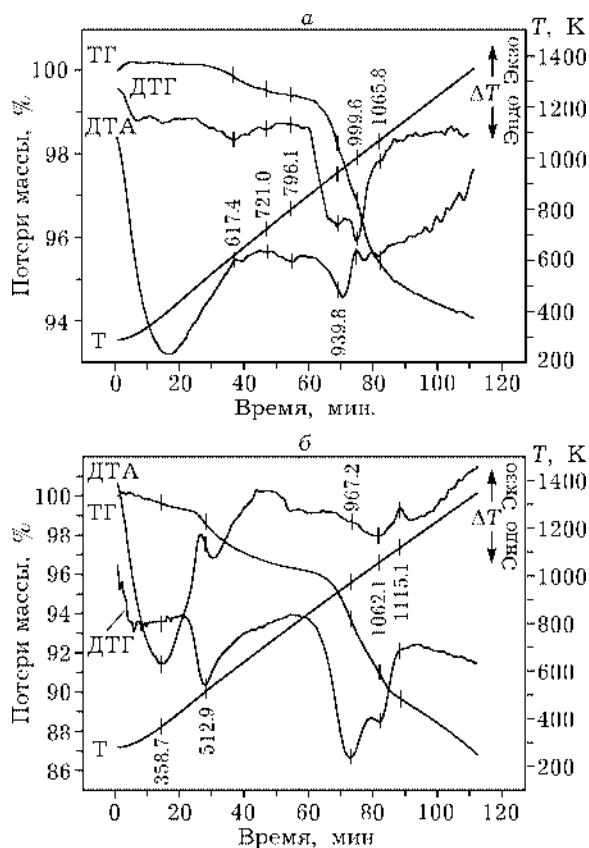


Рис. 6. ТГ-, ДТГ-, ДТА-зависимости исходного (1) и механохимически активированного в течение 300 мин (2) образцов сирийского фосфорита.

полученных в процессе активации $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Увеличение массовых потерь до 3.1 % (см. рис. 6, б) в этом интервале свидетельствует об увеличении количества этих соединений со временем активации. Для интервалов превращений, соответствующих неактивированному и активированному образцам, наблюдается понижение температур на 20–50 К, что особенно четко проявляется для термических превращений в области до 980 К. Это указывает на то, что МХА оказывает интенсифицирующее влияние на процесс разложения фосфорита. Зарегистрированные эндотермические эффекты в температурном интервале 830–1025 К можно объяснить выделением CO_2 , слабее связанного в структуре фосфорита, а в интервале 1023–1170 К – выделением остатка CO_3^{2-} [1]. Показанное увеличение массовых потерь в температурных интервалах 830–1023 К (до 4.3 %) и 1023–1170 К (до 2.6 %) еще раз подтверждает высказанное предположе-

ние, что в процессе МХА происходит внедрение CO_3^{2-} в структуру фосфата и образование новых количеств свободных карбонатов.

При нагревании МХА-образца до 300 мин в области температур 1023.7–11689 К отмечена комбинация эндотермического и экзотермического пиков (см. рис. 6, б). Экзотермический пик при термическом разложении неактивированного фосфорита отсутствует (см. рис. 6, а). Появление эндотермического пика объясняется термическим разложением свободных карбонатов. Полученные данные соответствуют результатам, полученным в [1], для структурных и фазовых превращений, происходящих в системе апатит–кальцит–кварц при избытке кальцита. Результаты термического разложения активированного сирийского фосфорита можно отнести к этой же системе, так как сирийский фосфорит попадает во вторую группу щелочных фосфатов (по структурно-химической классификации М. В. Чайкиной), где $(\text{Ca}/\text{P})_{\text{ат}} > 1.67$ (1.80–1.90). Экзотермический эффект можно интерпретировать двумя способами: с одной стороны, рекристаллизацией полученного при нагревании силиката кальция [1], с другой – релаксацией аккумулированной механоэнергии. При ее выделении осуществляется спонтанное реструктурирование твердой фазы и получение энергетически устойчивой системы.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования и полученные результаты дают основание сделать следующие выводы:

1. Результаты физико-химических методов и термического анализа показывают существ-

венные изменения структуры исходного фосфорита в процессе МХА. Они связаны с включением водяных паров и диоксида углерода в места со структурными нарушениями, которые придают необратимый характер этим изменениям.

2. В результате нарушения кристаллической структуры значительно повышается растворимость активированных образцов сирийского фосфорита в растворе цитрата аммония.

Это дает основание утверждать, что при уточнении условий МХА можно получить сирийский фосфорит без кислотной обработки, подходящий для прямого использования в качестве фосфорного удобрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 М. В. Чайкина, Механохимия природных и синтетических апатитов, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», Новосибирск, 2002, 223 с.
- 2 И. Домбалов, А. Тонева, И. Грънчаров, Й. Пеловски, *Трибология, качество, надежность*, 3, 4 (1991) 201.
- 3 И. Домбалов, *Трибология*, 92 (1992) 255.
- 4 А. Тонева, И. Домбалов, Й. Пеловски, Там же, с. 255.
- 5 А. Toneva, I. Dombalov, *J. Balkan Tribological Association*, (1994) 149.
- 6 I. Dombalov, Y. Pelovski, V. Petkova, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 56 (1999) 87.
- 7 V. Petkova, Y. Pelovski, *Ibid.*, 43 (2000) 351.
- 8 М. Чайкина, *Хим. технология*, 6 (2000) 5.
- 9 А. Батаржав, В. Болдырев, М. Чайкина и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 5 (1987) 117.
- 10 И. Домбалов, А. Тонева, Й. Пеловски, И. Грънчаров, НК с международным участием “Минерални торове – производство и приложение”, Варна, 1988.
- 11 А. Колосов, В. Болдырев, М. Чайкина и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 14 (1978) 148.