



Influence of High Energy Milling and Thermal activation on phase changes in phosphorites and mixture of phosphorites and ammonium sulphate

Vilma Petkova, Bilyana Kostova

*New Bulgarian University, Department of Natural Sciences
1618 Sofia, 21 Montevideo str., Bulgaria*

ABSTRACT

The phosphorous fertilizers are a product of natural sedimentary phosphorite ores. We used a Tunisian phosphorite ores as raw material (29.6 % $P_2O_5^{total}$, 46.5% CaO, 3.5 % F; 0.55 % R_2O_3 , where R = Al, Fe; 1.1 % SO_3 ; 1.9 % SiO_2 ; 0.35 % MgO; 0.05 % Cl; 6,6 % CO_2) with or without mixing with ammonium sulphate - $(NH_4)_2SO_4$ to produce new type of time-delayed fertilizers applying high-energy milling (HEM) and thermal activation methods. The single- and mixed samples were HEM activated during 5 to 600 min and thermally activated at temperature interval from 0 to 1100°C in air medium. The aim of the work is to define the optimal parameters of both types activation for each investigated sample inspecting: (i) the changes of $P_2O_5^{ass}$ with increasing time of HEM activation and (ii) the phase changes during increasing temperature. The investigations were made by chemical and thermal (TG-DTG-DTA) analysis.

Key words: High energy milling activation, thermal activation, phosphorite, ammonium sulphate

Влияние на интензивната енергетична и термична активация върху фазовите изменения на фосфорити и техни смеси с амониев сулфат

Вилма Петкова, Биляна Костова

Нов български университет, Департамент „Природни науки“

РЕЗЮМЕ

Фосфорните торове се произвеждат по класически киселинни методи от природни седименти фосфоритови руди. Целта на настоящото изследване е създаване на нови типове бавно действащи торове и подобрители за почви чрез екологично чисти технологии, каквито са високо-енергетичната и термична активация. За целта на настоящото изследване като изходен материал е използвана фосфоритова руда от Тунис (29.6 % $P_2O_5^{total}$, 46.5% CaO, 3.5 % F; 0.55 % R_2O_3 , където R = Al, Fe; 1.1 % SO_3 ; 1.9 % SiO_2 ; 0.35 % MgO; 0.05 % Cl; 6,6 % CO_2). Изготвени са проби само от фосфорит и от смес на фосфорит и отпадъчен амониев

сулфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в съотношение 1:1. Двата типа изходни образци са подлагани на високо-енергетична активация за време от 5 до 600 min и на термична активация при температура до 1100°C в условия на въздушна среда. Целта на настоящата работа е да се определят оптималните параметри за активация на двата типа образци (чист фосфорит и смес фосфорит и амониев сулфат), като се изследват следните параметри: (i) измененията в разтворимостта ($\text{P}_2\text{O}_5^{\text{ass}}$) с увеличаване времето за високо-енергетична активация и (ii) фазовите изменения, които протичат при увеличаване на температурата при термична активация. Изследванията на направени чрез химични и термични (TG-DTG-DTA) анализи.

Ключови думи: високо-енергетична активация, термична активация, фосфорити, амониев сулфат

Въведение

Скалите фосфорити са полезно изкопаемо, което се образува чрез седиментация. Като фосфорити се означават онези скали, който съдържат над 50% фосфатни минерали (или 21 до 45 % P_2O_5), главно минералите от изоморфните редове на апатита (флуор-apatит, карбонат-apatит и т. н.). Когато в скалите се съдържа по-нисък процент фосфатни минерали, или 5 до 21 % P_2O_5 , те се означават като фосфатоносни, а суровината – като ниско-качествена.

Класическото приложение на фосфоритите е преработването им чрез киселинни методи до фосфатни съединения, които могат да се използват за възстановяване на почвеното плодородие и подхранването на растенията, тъй като съединенията на фосфора служат като основа на живата материя, химичните и биохимични процеси във всички живи организми – растения и животни. Класическите технологии за преработка на фосфоритите водят до значителни екологични проблеми [Pelovski et al, 2007; Chaikina, 2002; Wiczorek-Ciugowa, 2007].

Подобрители за почви и торове могат да бъдат произвеждани от фосфорити и чрез екологично чисти технологии – високо-енергетична и термична активация, които позволяват изходната суровина да се трансформира от водоразтворими и неразтворими форми на P_2O_5 до разтворимите им в лимонена киселина форми [Petkova et al, 2005/a; Yaneva et al, 2009]. Друга възможност за създаване на екологични торове е смесването на фосфорити с индустриални отпадъци – амониев сулфат, получен чрез пречистване на индустриални отпадъчни газове [Petkova, 2004; Petkova et al, 2005/b] като получената смес се обработва отново по същите методи - чрез високо-енергетична и термична активация. И в двата случая измененията на изходните проби се извършва чрез протичане на твърдофазни преходи.

При производството на торове и подобрители на почви от фосфорити чрез механична и термична активация е важно да се достигне до оптимална активация, при която не се проявява дехидратация или образуване на неразтворими калциеви

пирофосфати. При производството на торове и подобрители на почви чрез същите методи от смес на фосфорити и амониев сулфат е важно да се спре активацията преди началото на процеси на дехидратация и образуване на неразтворими калциеви пирофосфати, както и да се постигне синтезирането (чрез твърдофазови преходи) на амониево-калциев фосфат ($\text{NH}_4\text{CaP}_3\text{O}_9$), при който P_2O_5 присъства в усвояема за растенията форма и има ниска скорост на разтваряне, което превръща продукта в продължително-действащ.

Целта на настоящата работа е да се направи сравнение между поведението на фосфорити и смес от фосфорити и амониев сулфат при механична и термична активация, както и най-подходящите параметри за провеждане на тези активации за получаване на торове и подобрители за почви с оптимални свойства.

1. Материали

За изследването са използвани са следните изходни материали: фосфорит от Тунис (Sap) и амониев сулфат (ASw), получен като продукт от почистване на индустриални отпадъчни газове.

Фосфорит е седиментна скала със съдържание на P_2O_5 от 29%, което я приближава до нискокачествените суровини. Скалата е изградена основно от минералите карбонат-флуор апатит $\text{Ca}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$, калцит и кварц 1,9% SiO_2 , който е в минимални количества, значително по-ниски от съдържанията на кварц в другите фосфоритови находища на Северна Африка [Jebri, 2012; Petkova et al, 2011; Tõnsuaadu et al, 2011]. Химичният състав на фосфоритите е следният [Kostova et al, 2014]:

- Основни компоненти: 29.6 % $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{total}}$ и 46.5% CaO;
- 3.5 % F; 0.55 % R_2O_3 (R = Al, Fe); 1.1 % SO_3 ; 0.35 % MgO; 0.05 % Cl;
- 6,6 % CO_2 като включения.

В изходния материал P_2O_5 е представена в различни форми – водоразтворима форма, цитраторазтворима форма, която се асимилира от растенията ($\text{P}_2\text{O}_5^{\text{ass}}$) и неразтворима форма.

Изследванията са направени върху туниски фосфорити (Sap) и смес от фосфорит и амониев сулфат в масови отношения 1:1 (Smix).

2. Методи

Високо-енергетична (HEM) активация е извършена в планетарна мелница Pulverisette-5, Fritsch Co (Германия), като са използвани два вида смилаци тела. За HEM активацията на Sap са използвани Fe (стоманени) смилаци тела с размери 20 mm. За активацията на Smix са използвани Fe (стоманени) смилаци тела с диаметър 20 mm. Избрани са железни смилаци тела, тъй като при тях е установено, че: (i) имат каталитично влияние върху процеса на активация на суривините и (ii) при активация с железни тела реакциите на разлагане протичат едностадийно [Balaz et al, 2013]. HEM активацията на Sap и Smix е извършена с продължителност 5, 10, 30, 60, 300 и 600 min, като образците са

означени съответно: фосфоритовите - Sap5, Sap10, Sap30, Sap60, Sap300 и Sap600, смесите от фосфорит и амониев сулфат Smix5, Smix10, Smix30, Smix60, Smix300 и Smix600. Неактивирани изходни проби са означени като Sap0 и Smix0.

Стандартни химични анализи за определяне на $P_2O_5^{ass}$ – измерването е направено на базата на разтворимостта в лимонена киселина в съответствие с Българския национален стандарт 14131-88 и ЕЕО 77/535.

Термичните анализи (TG-DTG-DTA) са извършени чрез термичен анализатор SETSYS2400 (SETARAM, France) в температурен интервал 0-1100°C във въздушна среда със стъпка на нагряване $10^\circ C/min^{-1}$.

3. Резултати и дискусия

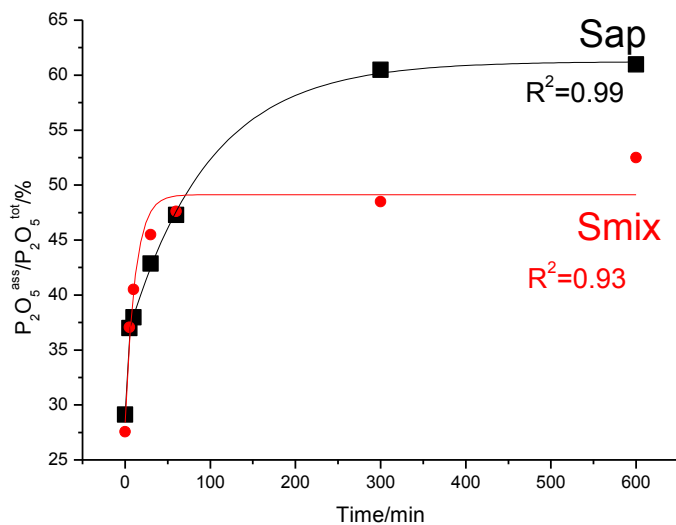
3.1. Химичен анализ

Най-важният химичен компонент за растението във фосфорните торове е усвояемата форма на P_2O_5 ($P_2O_5^{ass}$), тъй като тя е слабо разтворима във вода и е трудно да бъде разтворена от дъжда в почвата. По този начин усвояемата форма на P_2O_5 остава за дълго време и подхранва продължително растенията. Използваният метод за химичен анализ представя количеството на $P_2O_5^{ass}$ в проценти като съотношение на общото количество P_2O_5 ($P_2O_5^{tot}$) - $P_2O_5^{ass}/P_2O_5^{tot}(\%)$.

Фигура 1 показва експоненциалните зависимости на разтворимостта в лимонена киселина $P_2O_5^{ass}/P_2O_5^{tot}(\%)$ от времето на НЕМ активация на Sap и Smix. Експериментално измерените стойности за Sap са показани с черни квадрати, а на Smix – с червени точки. Черната и червената линия показват най-добрите фитове към съответните проби:

- За Sap: $y = -6.3 * \exp(x/-0.06) - 25.7 * \exp(x/-94.3) + 61.2$ ($R^2 = 0.99$);
- За Smix: $y = 49.1 - 20.74 * \exp(0.08 * x)$ ($R^2 = 0.93$).

Фитовете показват бързо увеличаване на разтворимостта до НЕМ активация 30 минути и при двата образца. След това, за времената от 60 до 600 минути, увеличаването на разтворимостта се извършва плавно, без значими увеличения. След 60 минута на НЕМ активация се появява разлика в разтворимостта между двата образца и, като при Smix-образците тя е с до 12% по-ниска в сравнение с тази при Sap.



Фиг. 1. Експоненциална зависимост на измерените стойности на усвояемата форма на $P_2O_5^{ass}$ от времето на НЕМ активация. Данните за Sap са представени с ■, а за Smix – чрез (●). Черната линия показва най-добрия фит за Sap-образците (Sap0, Sap5, Sap10, Sap30, Sap60, Sap300 и Sap600), а червената – за Smix-образците (Smix0, Smix5, Smix10, Smix30, Smix60, Smix300 и Smix600).

3.2. Термичен анализ

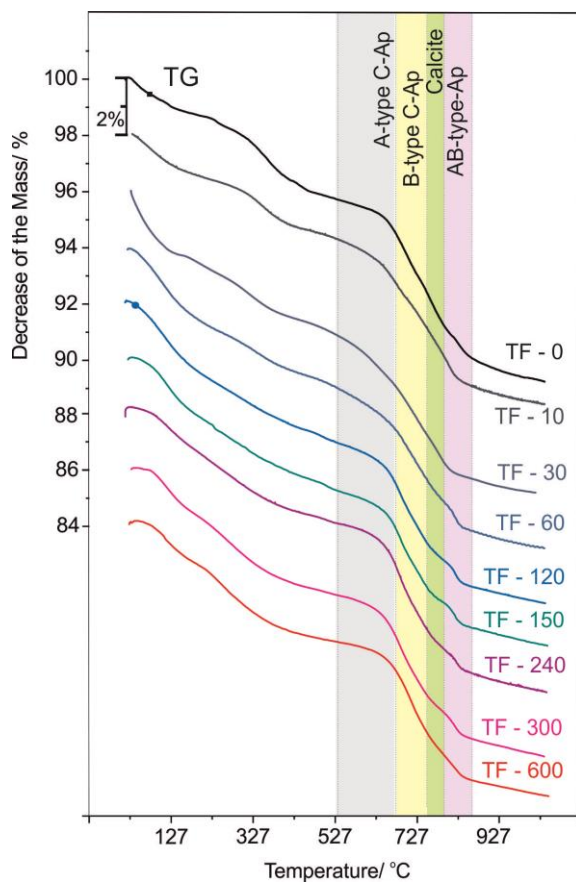
Резултатите от TG-DTG-DТА показват поведението на изследваните образци от туниски фосфорит и смеси на туниски фосфорит с амониев сулфат (НЕМ- неактивирани и активирани) при термична активация.

Установено е, че при Sap-образците процесът на дехидратация протича в широк температурен интервал – от 100 до 500°C [Petkova et al, in print], като при 450°C се образуват неразтворими калциеви пирофосфатни фази.

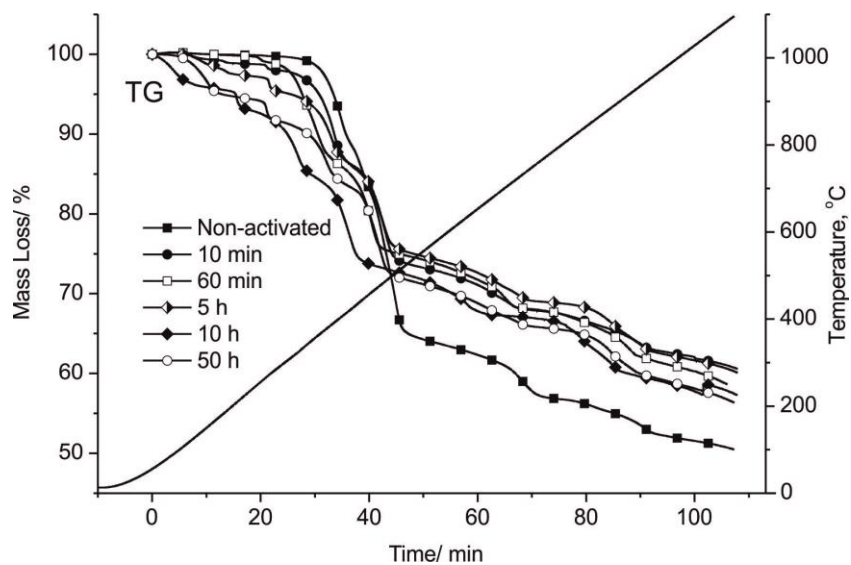
При Smix-образците процесите на дехидратация започват при 450°C, но стабилността на $NH_4CaP_3O_9$ е до 330°C [Kostova et al, 2014].

Тези резултати ограничават термичната активация до следните температури:

- Sap-образците – до 450°C;
- Smix-образците - до 330°C.



Фиг. 2 Масови загуби при термичното разлагане на НЕМ активирани образци от фосфорит



Фиг. 3 Масови загуби при термичното разлагане на НЕМ активирани образци на смеси от фосфорит и амониев сулфат

Заклучение

В резултат на проведените изследвания могат да се направят следните заключения:

- Оптимален ефект от НЕМ активацията и при двата вида образци се постига за време максимум до 30 минути, при което се достигат бързо максималните стойности на разтворимост – около $47\% \text{P}_2\text{O}_5^{\text{ass}}/\text{P}_2\text{O}_5^{\text{tot}}(\%)$;
- Оптималната температура за термично активиране при двата образца се различава със 120°C , като по-ниската температура за термична активация се отнася за Smix-образците. Тази по-ниска температура (330°C), както и оползотворяването на отпадни продукти (амониев сулфат), дефинира необходимостта да се работи със смесени образци, а не само с проби от фосфорити.

Благодарности

Авторите изказват своята благодарност към ЦФСР-НБУ, Словашката агенция „Grant“ и МОН – България- договори VEGA 2/0009 и DNTS/Slovakia/01/3 и Оперативна програма „Човешки ресурси“ на МОН, договор BG051PO001/3.3-05-001 „Науки и бизнес“, финансиран от ЕС.

ЛИТЕРАТУРА

- Balaz P., Achimovicova M., Balaz M., Billik P., Cherkezova Zheleva Z., Criado J. M., Francesco D., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F. J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurowa K., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem Soc Rev*, 42, (2013), 7571–7637.
- Chaikina M. V., Mechanochemistry of natural and synthetic apatites. (Ed. by prof. E.G. Avvakumov) Novosibirsk, Publishing house of SB RAS, Branch "GEO", (2002), p. 11-15; 105-107; 114-115; 139.
- 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), 963-972
- Kostova B., V. Petkova, Effect of high-energy milling and thermal treatment on the solid-phase reactions in apatite–ammonium sulphate system, *J Therm Anal Calorim*, 116, (2014), 737–746.
- Pelovski Y., V. Petkova, I. Dombalov. Thermotribochemical treatment of low grade natural phosphates, *Journal of Thermal Anal Cal.*, 88, (2007), 207-212.
- Petkova V. Investigation of Investigation of the thermal decomposition of triboactivated samples of ammonium sulphate, *Int J Bal Trib Assoc.* 10(3), (2004), 344–54.
- Petkova V, Y. Pelovski, I. Dombalov, K. Tonsuaadu, Thermochemical investigations of Natural Phosphate with Ammonium Sulphate additive, *Journal of Thermal Anal Cal*, 80, (2005), 701-708 /a.
- Petkova V, Y. Pelovski, V. Hristova. Thermal analysis for identification of E-beam nanosize Ammonium Sulfate, *J Therm Anal Cal.*, 82, (2005), 813–817. /b
- Petkova V., E. Serafimova, N. Petrova, Y. Pelovski. Thermochemistry of triboactivated Natural and NH_4 -exchanged Clinoptilolite mixed with Tunisian Apatite, *J Therm Anal Cal.* 105, (2011), 535-544.



- Petkova V., V. Koleva, B. Kostova, S. Sarov, Structural and thermal transformations on high energy milling of Natural Apatite, *J Therm Anal Cal.* (2015), In print
- Tõnsuaadu K., T. Kaljuvee, V. Petkova, R. Traksmäa, V. Bender, K. Kirsimäe, Impact of mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite concentrates, *International Journal of Mineral Processing*, 100, (2011), 104–109
- Wieczorek-Ciurowa Kr., K. Gamrat, Mechanochemical syntheses as an example of green processes, *J Therm Anal Calorim.*, 88, (2007), 213–7.
- Yaneva V, O. Petrov, V. Petkova. Structural and Spectroscopic Studies of the Nanosize Apatite (Syrian), *Mat Res Bull*, 44, (2009), 693-699.