

УДК 519.711.3: 658

В.Е. Трушников

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЯЗКОСТИ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСПЛАВОВ
ФОСФОРНО-МАГНИЕВЫХ УДОБРЕНИЙ**

Рассматриваются установленные закономерности изменения вязкости и электрической проводимости расплавов с высоким содержанием фосфора и магния от содержания кислотных оксидов, которые необходимо учитывать при получении термических фосфорно-магниевых удобрений в электротермических печах. Применение современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента позволило получить расчетные характеристики, которые хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований.

Ключевые слова: моделирование, вязкость, электрическая проводимость, расплав, плавленные магниевые фосфаты.

Исследования по получению плавленных магниевых фосфатов в нашей стране начались в конце сороковых годов [1]. Плавленные магниевые фосфаты получают путем плавления природных фосфатов с магниесодержащими добавками (в основном с силикатами), при этом апатитовая решетка, свойственная всем природным фосфатам, разрушается и образуется высокотемпературная модификация трикальцийфосфата (α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), а последующее резкое охлаждение расплава приводит к образованию стекловидного вещества и сохранению высокотемпературной α -модификации, хорошо растворимой в 2 %-ной лимонной кислоте [2]. Эти же авторами установлено, что плавленные магниевые фосфаты обладают хорошими физическими свойствами: рассыпчатостью, рассеиваемостью, не гигроскопичны, не слеживаются, не содержат свободной кислотности, а наоборот, обладают щелочными свойствами, вследствие чего

они могут применяться для нейтрализации кислотности почв. При этом в удобрении, кроме содержащихся усвояемых растениями фосфора и магния, присутствующий кремний также находится в усвояемой растениями форме, что повышает устойчивость стеблей к полеганию и сокращает срок вегетационного развития многих растений. Агрохимические испытания плавленных магниевых фосфатов в нашей стране и за рубежом показали их высокую эффективность практически на всех видах почв, особенно на кислых, песчаных и супесчаных почвах бедных содержанием магния. Кроме того, присутствие магния, не только как полезного для растений удобрительного элемента, но и как элемента, затрудняющего кристаллизацию в почве апатита, который частично переходит в неусвояемую для растений форму при внесении фосфорных удобрений, позволяет более полно усваивать фосфор растениями. Агрохимическими испытаниями уста-

новлено, что для кислых почв плавленные магниевые фосфаты более эффективное удобрение, чем суперфосфат. По нейтрализационной способности 1 тонна плавленных магниевых фосфатов эквивалентна внесению 0,5 тонны CaCO_3 [3].

В нашей стране в настоящее время освоен только термический метод получения обесфторенных кормовых фосфатов, которые получают путем обжига смеси фосфатов и фосфорной кислоты во вращающихся печах. Однако выпуск термических фосфатов для удобрений в нашей стране пока не нашел еще промышленного использования, что было вызвано в основном требованиями сельского хозяйства к производству удобрений, содержащих P_2O_5 в водорастворимой форме. Зарубежный опыт производства плавленных магниевых фосфатов указывает на их эффективность как удобрений с пролонгированным (длительным) сроком действия. Потребность нашей страны в плавленных магниевых фосфатах составляет около 20 % от всего количества фосфорных удобрений.

За рубежом плавленные магниевые фосфаты выпускаются в США, Японии и ряде стран, производителей риса [4]. В работе рассмотрены способы получения и свойства плавленных магниевых фосфатов, дан анализ системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. Однако эти удобрения производятся сплавлением смесей фосфатного сырья с природными силикатами магния. Фирма Яинодо Кемикл Индастор получает плавленные магниевые фосфаты в электротермической печи. Плавление осуществляется при температуре около 1723 К, расплав выпускают непрерывно (что по утверждению предупреждает накопление образующегося феррофосфора) и интенсивно охлаждают водой. Стеклообразный продукт содержит

(%): P_2O_5 18- 21, MgO 15- 18, CaO 26- 29, SiO_2 22- 24.

Спрос на плавленные магниевые фосфаты в настоящее время растет ввиду стремления уменьшить кислотность почв, также они эффективны для применения на чрезмерно увлажненных тропических и субтропических почвах и при выращивании риса, благодаря своему лимонно-растворимому усвоению, в отличие от водорастворимых типов удобрений, легковымываемых из почвы. Расход электрической энергии на получение 1 тонны плавленных магниевых фосфатов в электропечи по данным различных публикаций [4] составляет 850-1000 кВт в час и термо к. п. д. достигает 65-74 %. В мартеновских печах расход нефти составляет 170 литров и термо к. п. д. около 35%. В работе [5] проведены исследования теплофизических свойств материалов для производства плавленных фосфатов, что позволяет по значениям теплоемкостей исходных компонентов теоретически рассчитать расход необходимой тепловой энергии.

Крупнейшим поставщиком плавленных магниевых фосфатов является фирма Денка Консантант энд Энджиниринг, которая старается продать лицензии на технологию (вместе с системой улавливания фтора) в основном в тропические страны и страны, основные производители риса.

В нашей стране также проводились исследования по получению плавленных магниевых фосфатов из смеси фосфатного сырья и природных силикатов магния. Рассмотрены результаты сплавления фосфоритов Каратау с Джетыгаринским серпентинитом, полученный продукт содержит до 17 % P_2O_5 и до 7,5 % MgO . Показана возможность получения плавленных магниевых фосфатов из Богдановского фосфорита и астраханита,

Таблица 1
Химический состав исследуемых шихт, %
(без учета содержания бадделита и прочих)

Сырье	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S	F
№ 1	18,21	8,77	32,81	22,40	6,42	2,15	3,27	0,58	0,46	0,06	1,36
№ 2	18,66	8,46	33,42	21,14	6,34	2,33	3,34	0,56	0,44	0,06	1,39
№ 3	18,03	9,33	32,07	22,74	6,20	2,47	3,00	0,71	0,98	0,05	1,71
№ 4	18,70	9,52	32,87	21,13	6,09	2,69	3,09	0,69	0,94	0,05	1,74

продукт содержит 16,8 % P₂O₅ и 8 % MgO. Исследовалась возможность их получения из фосфоритов Каракалпакии и астраханита, продукт содержит 11,4 % P₂O₅ и 11,5 % MgO. Однако производимые за рубежом плавленные магниевые фосфаты имеют сумму питательных веществ P₂O₅ и MgO на уровне 28- 31% [4].

В производстве фосфорных удобрений ограниченность запасов месторождений фосфатного сырья ставит задачи увеличения объема выпуска новых типов фосфорных удобрений путем вовлечения в переработку отходов фосфатного сырья и фосфатного сырья с пониженным содержанием P₂O₅ с наличием примесей, которые в различной степени затрудняют переработку такого сырья кислотными методами или электротермическим способом для получения желтого фосфора. Фосфориты, содержащие около 23-25 % P₂O₅ крупностью менее 10 мм, являются отходами и около 40 лет складировались в отвалы твердых отходов около фосфорного завода в Самарской области. По данным завода их количество составляет 640 тыс. т. Отвальные хвосты Ковдорского ГОКа первого поля хвостохранилища, куда они складировались до 1980 года составляют 38 млн т содержат примерно от 12,5% в более ранних отложениях, до 9,5% P₂O₅ более поздних отложениях и около 17-21% MgO. Проведенные в данной работе исследования показыва-

ли, что при смешении отходов мелочи фосфоритов с содержанием P₂O₅ от 23,38 до 24,19 % с хвостами магнитной сепарации наиболее целесообразным является шихта с содержанием P₂O₅ 18-19% и MgO 8,5-9,5%.

Температура плавления, характеристики вязкости и электрической проводимости являются важнейшими технологическими параметрами для проведения процесса получения термических фосфатов в электротермической печи.

Химический состав исследуемых шихт приведен в табл. 1.

Жидкая фаза, обуславливающая размягчение шихты в зоне плавления, может возникнуть как при плавлении исходных материалов, так и в результате взаимодействия тугоплавких компонентов с образованием легкоплавких соединений и эвтектик, так как концентрации отдельных компонентов в микрообъемах могут существенно отличаться от их среднего содержания в шихте.

Особый интерес представляет исследование возможных вариантов сочетания исходных минералов и оксидов в микрообъемах шихты для оценки роли каждого из них в образовании жидкой фазы при плавлении. Такое исследование возможно на основе анализа диаграмм состояния соответствующих многокомпонентных систем.

Анализ минералогического состава фосфатно-магниевого сырья из отхо-

дов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения показывает, что значительная часть его состоит из апатита и форстерита.

В системе CaO- P₂O₅- SiO₂ имеются две тройные эвтектики [6]:

5CaO · P₂O₅ · SiO₂ - 3CaO · P₂O₅ -

-CaO · SiO₂ и

3CaO · P₂O₅ -CaO · SiO₂ - SiO₂,

которые плавятся при температурах 1673 К и 1623 К соответственно.

В тройной системе CaO- SiO₂- MgO кристаллизуется ряд двух- и трехкомпонентных соединений, между которыми образуются твердые растворы и сравнительно легкоплавкие эвтектики [7], плавящиеся при температурах 1593- 1663 К.

В системе

3CaO · P₂O₅- 2MgO · SiO₂ [8], при температуре 1573 К отмечается изотерма в пограничной области. По данным [9] в системе трикальций-фосфат- форстерит состав эвтектики: 56,5 моль (%) Ca₃(PO₄)₂ + 43,5 моль (%) Mg₂SiO₄, температура плавления 1653 К.

Легкоплавкая смесь с температурой плавления 1584 К образуется в бинарной системе

3CaO · P₂O₅- CaO · MgO · 2SiO₂ [10].

В четверной системе CaO- SiO₂- MgO- Al₂O₃ [11] образуются легкоплавкие смеси с температурами плавления от 1503 до 1643 К.

Содержание оксидов щелочных металлов (Na₂O и K₂O) в сумме достигает 2,5 % с учетом добавления жидкого стекла. Силикатные системы, содержащие Na₂O, K₂O, CaO и MgO имеют эвтектики с температурами плавления от 998 до 1635 К [11, 12]. В системе NaCaPO₄- Mg₂SiO₄ имеется эвтектика с температурой плавления 1643 К [9]. Состав эвтектики: 60 молей (%) NaCaPO₄ + 40 молей (%) Mg₂SiO₄.

В шихтах содержится до 3,5 % Fe₂O₃. В системе FeO- CaO- SiO₂ отмечается легкоплавкая эвтектика с температурой плавления 1423 К [13].

В системе FeO- CaO · MgO · SiO₂- CaO · SiO₂ образуются железистый окерманит (2CaO · FeO · 2SiO₂) и железистый монтичеллит (CaO · FeO · SiO₂), плавящиеся соответственно при температурах 1528 и 1481 К [14].

Системы, содержащие одновременно Fe₂O₃ и оксиды щелочных металлов также имеют легкоплавкие эвтектики, наименьшую температуру 1073 К имеет система Fe₂O₃-SiO₂-Na₂SiO₃ [15]. Система 2FeO · SiO₂-FeO · Fe₂O₃ имеет эвтектику с температурой плавления 1423 К.

Таким образом оксиды щелочных металлов, содержащихся в жидком стекле, а также оксиды железа и натрия, имеющиеся в эгирине, входящем в состав хвостов обогащения, способствуют снижению температуры плавления шихты.

Сложный минералогический и химический состав фосфатного сырья приводит к тому, что их плавление находится в широком температурном интервале. Принципиальная схема установки для определения плавкости фосфатного сырья при нагревании показана на рис. 1. В данной работе на установке были определены температуры плавления исследуемых шихт.

Из данных таблицы видно, что введение в шихту добавок несколько снижает температуру плавления и уменьшает разность температур (ΔT = T₁ - T₂) начала оплавления шихты и получения полного расплава.

Из опыта фосфорной промышленности [16] известно, что склонность шихты к спеканию увеличивается с увеличением разности ΔT. В промежутке между T₁ - T₂ фосфатное вещество это многофазная система, со-

стоящая из жидкости и более тугоплавких твердых фаз. Наблюдения показывают, что капиллярные силы выдавливают жидкость в поверхностные слои, поэтому в точках контакта количество раствора увеличивается, что может привести к спеканию, если температура не будет повышаться, что возможно, к примеру, в результате неравномерного схода шихты в электротермической печи.

Таким образом, введение добавок снижает разность ΔT , уменьшая склонность шихты фосфатно-магнезического сырья к спеканию, а также снижает температуру ее плавления.

Физико-химические свойства фосфатных расплавов определяются их структурой, составом и температурой. Структура расплавов в значительной степени зависит от структуры твердой фазы, особенно вблизи температуры плавления. Состав расплавов определяется химическим составом исходных материалов и может меняться в широком диапазоне, что, естественно отражается на их свойствах. Важней-

шими свойствами расплавов являются вязкость и электрическая проводимость, которые зависят от структуры расплавов.

Принципиальная схема установки для определения вязкости и электрической проводимости показана на рис. 2.

Реальные фосфатные расплавы представляют собой сложную многокомпонентную систему $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{F}-\text{R}_2\text{O}$, в которой между вязкостью и составом существует определенная взаимосвязь (R_2O - окислы щелочных металлов). Согласно представлениям о структуре жидких расплавов, вязкость определяется наличием крупных относительно малоподвижных комплексных анионов, состояние и устойчивость которых зависит от температуры и анионного окружения, а электрическая проводимость определяется подвижностью и размерами подвижных катионов [16].

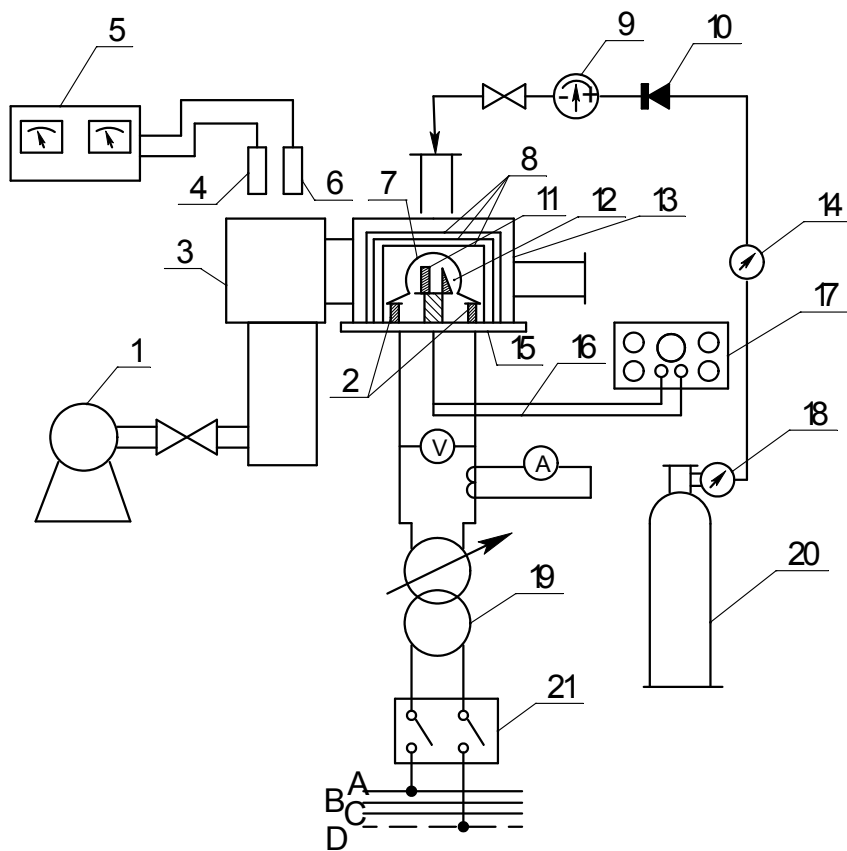


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения плавкости фосфатно-магниевого сырья при нагревании: 1 - вакуумный механический насос ВН- 2МГ, 2 - тоководы, 3 - высоковакуумный агрегат ВА-05-4ГР, 4 - манометрическая лампа ЛМ- 2, 5 - вакуумметр ВИТ- 1А, 6 - термопарная лампа ЛТ-2, 7 - нагреватель, 8 - экраны, 9 - дифференциальный микроманометр, 10 - дроссель, 11 - образец «свидетель», 12 - испытываемый образец, 13 - вакуумная рабочая камера, 14 и 18 - редукторы, 15 - столик- подставка, 16 - термопара ВР 5/20, 17 - потенциометр ПП- 63, 19 - сварочный трансформатор ТС- 500, 20 - баллон с гелием, 21 - пускатель

В работе [17] показано, что оксиды металлов влияют на вязкость меняя структуру расплава. Присутствие большого числа анионных групп типа орто- и метасиликатов понижает вязкость, а присутствие сложных анионных групп ее увеличивает. Обычно вязкость повышается с увеличением количества соединений типа $\text{NaAlSi}_3\text{O}_9$ и уменьшается с увеличением содержания соединений типа

$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_6\text{O}_{12}$. Низкая вязкость расплавов, содержащих железо и марганец, связана с образованием простых структурных элементов типа орто- и метасиликатов. Эти оксиды отрицательно влияют на стабильность комплексных анионных групп в структуре расплава. Расплавы, богатые натрием и алюминием, характеризуются наличием более сложных комплексных анионных групп типа Al-Si-O .

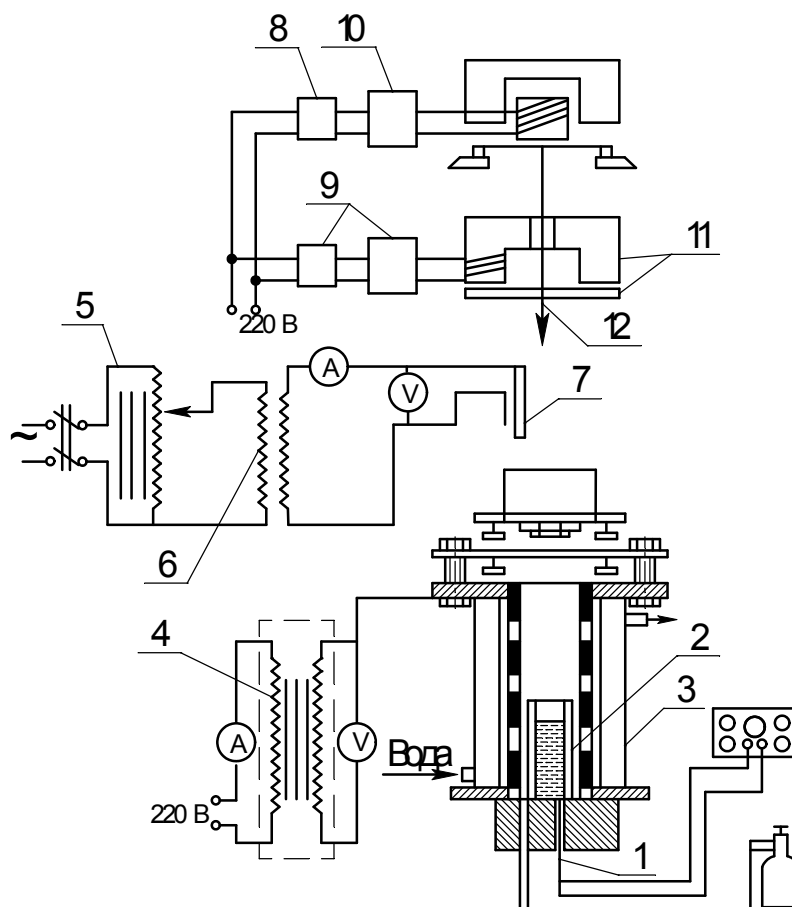


Рис. 2. Принципиальная схема установки для определения вязкости и электрической проводимости: 1 - термопара ВР- 5/20, 2 - тигель с расплавом, 3 - печь сопротивления, 4 - силовой трансформатор ТС-500, 5 и 6 - понижающие трансформаторы 220/24, 7 - центральный электрод (молибденовый стержень), 8 - стабилизатор, 9 - генератор звуковых сигналов, 10 - ламповый милливольтметр ВЗ-28, 11 - электромагнит, 12 - индикаторное устройство

Они имеют большую тенденцию к переохлаждению, чем богатые железом и марганцем расплавы, которые проявляют тенденцию к кристаллизации. Это обусловлено более большим увеличением полимеризации, чем структурным образованием в расплавах, богатых натрием и алюминием, по сравнению с расплавами, содержащими кальций, магний, железо и марганец.

В данной работе на экспериментальной установке были определены

температурные характеристики и физико-химические свойства расплавов. Температурные характеристики определялись на вакуумной установке в среде гелия по методу конусов со скоростью нагрева 10 градусов в минуту. Фиксирующими точками при определении являлись температура начала оплавления конуса (температура солидуса) и температура жидкоплавкого состояния капли (темпера-

Таблица 2

Температуры солидуса и ликвидуса исследуемых шихт

Шихта	№ 1	№ 2	№ 3	№ 12
Температура солидуса, К	1573	1583	1593	1553
Температура ликвидуса, К	1603	1623	1633	1803

Таблица 3

Вязкость расплавов шихт в зависимости от температуры

Шихта	Вязкость (Па·с) при температуре, К					
	1773	1723	1673	1623	1573	1523
№ 1	< 2,0	2,1	2,7	3,6	6,5	13
№ 4	< 2,0	< 2,0	2,3	2,9	6,0	15

Таблица 4

Электрическая проводимость расплавов шихт в зависимости от температуры

Шихта	Электрическая проводимость (ом ⁻¹ · м ⁻¹) при температуре, К					
	1773	1723	1673	1623	1573	1523
№ 1	0,98	0,78	0,68	0,60	0,54	0,48
№ 4	1,04	0,96	0,89	0,79	0,70	0,54

тура ликвидуса). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Вязкость расплавов для смесей термических фосфатов определялась вибрационным методом при температуре 1773- 1573 К, диапазон измерения вязкости расплавов составлял 2-15 Па·с.

Электрическую проводимость расплавов термических фосфатов определяли по схеме вольтметр- амперметр в диапазоне температур 1773-1573 К.

Полученные значения вязкости и электрической проводимости указаны в табл. 3 и 4.

Добавление в шихту связующих способствует снижению вязкости расплавов и увеличению их электрической проводимости.

Проведенный анализ позволяет прогнозировать изменение вязкости и электрической проводимости при введении добавок в фосфатно-магнелиевое сырье из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения в зависимости от температуры и дает

возможность оптимально выбрать параметры технологического процесса. Оптимальные показатели вязкости и электрической проводимости расплава обеспечивают увеличение производительности процесса, за счет уменьшения времени нагрева шихты до образования расплава с заданными технологическими параметрами.

Данные опытов были обработаны и на основании их результатов были разработаны математические модели, описывающие закономерности изменения вязкости и электрической проводимости расплавов от температуры при добавлении SiO₂.

На рис. 3 и 4 эти зависимости представлены в логарифмических координатах. Отношение энергии активации вязкого течения (E_{η}) к энергии активации электрической проводимости (E_{χ}):

- для расплавов без добавок (1) $E_{\eta} / E_{\chi} = 2.125$,

- для расплава с добавлением жидкого стекла (2) $E_{\eta} / E_{\chi} = 2.790$.

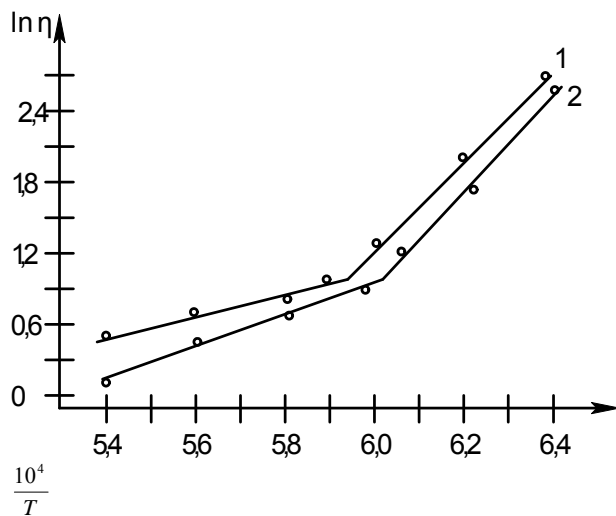


Рис. 3. Характеристика вязкости расплавов от температуры: 1 - без добавок, 2 - с добавками жидкого стекла, 5% SiO₂

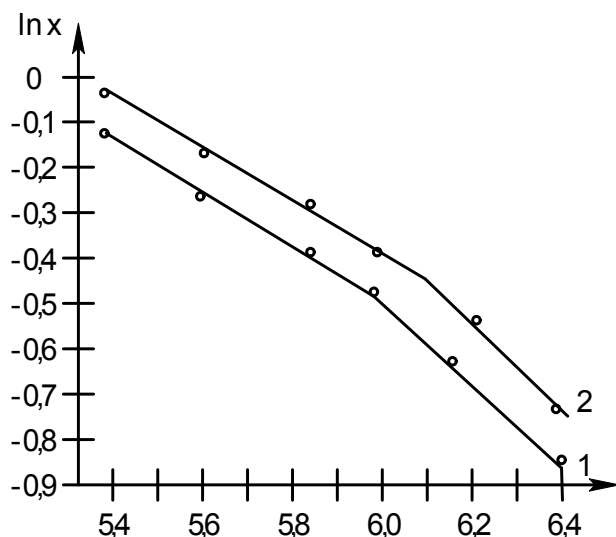


Рис. 4. Характеристика электрической проводимости расплавов от температуры: 1 - без добавок, 2 - с добавками жидкого стекла, 5% SiO₂

Установленная закономерность изменения вязкости расплавов от температуры описывается следующими уравнениями. До точки начала кристаллизации расплава уравнение имеет вид

$$y = 1,216x - (6,15 + \frac{k}{2})$$

при $5,4 \leq x \leq 6,0$.

После точки начала кристаллизации расплава уравнение имеет вид

$$y = 3,85x - (22 + \frac{k}{2})$$

при $6,0 \leq x \leq 6,4$,

Установленная закономерность изменения электрической проводимости расплавов от температуры описывается следующими уравнениями. До точки начала кристаллизации расплава уравнение имеет вид

$$y_1 = -0,6x + (3,12 + \frac{k}{45})$$

при $5,4 \leq x \leq 6,0$.

После точки начала кристаллизации расплава уравнение имеет вид

$$y_1 = -x + (5,52 + \frac{k}{45})$$

при $6,0 \leq x \leq 6,4$,

где $y = \ln \eta$, $y_1 = \ln \chi$, $x = \frac{10^4}{T}$,

$0 \leq k \leq 5,0$ - увеличение содержания SiO₂ в шихте, при добавлении жидкого стекла, (%).

1. *Загвоздкин К.И., Барилко Н. А.* ЖПХ.- 1947.- т. 20.- № 6.- с.502.
2. *Бришке Э.В., Ионасс А. А.* Плавленные фосфаты // Исследования по прикладной химии.- М.- Л.: Изд. АН СССР. 1955.- с.57- 66.
3. *Arve J.K., Buve O.* Bull. Acc. Franc. Etude Sol., 1974.- № 4.- p. 207.
4. *Ando J.* Thermal phosphate. Man. Fert. Process. New York, Basel. 1987. p.93- 124.
5. *Шумаков Н.С., Каплун Л.И., Мигутин Г.В. и др.* Определение теплофизических свойств исходных материалов для производства плавных фосфатов // Комплексное использование минерального сырья, 1987.- № 6.- с.52- 58.
6. *Barret R.L., Mc Caughey W.J.* The System CaO – SiO₂ – P₂O₅ // Am. Mineral.- 1942.- v. 27.- № 10.- p. 680- 695.
7. *Осборн Е.Ф., Дервис Р.К., Ги К.Х., Кренер Н.М.* Диаграмма состояния четверной системы CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO // Проблемы современной металлургии.- 1955.- т.20.- № 2.- с. 22- 43.
8. *Toshiyuki Sata* Phase Relationship in the System 3CaO·P₂O₅ – MgO – SiO₂ //Bull. Chem. Soc. Japan.- 1958.- v. 31.- № 4.- p. 408- 412.
9. *Устьянцев В.М., Третникова М.Г.* Неорганические материалы.- 1976.-12.- № 10.- с.1894.
10. *Toshiyuki Sata* Phase Relationship in the System 3CaO·P₂O₅ – CaO·MgO·SiO₂ – SiO₂ // Bull. Chem. Soc. Japan.- 1959.- v. 32.- № 2.- p. 105- 110.
11. *Schairer I.F., Yoder H.S.* The System Na₂O – Al₂O₃ – 2SiO₂ – 2MgO·SiO₂ – SiO₂ // Ir. Ann. Rept., Direct. Geophys. Lab.- 1960- 1961.- In Carnesie Inst. Wachington Year Book.- 1961.- v. 60.- p.142.
12. *Schairer I.F., Yoder H.S.* The System NaAlSiO₄ – Ca Mg Si₂O₆ // Am. J. Sci.- 1960.- v. 35.- p.258.
13. *Bowen N.L., Schairer I.F., Posnjak E.* The System CaO – FeO – SiO₂ // Am. J. Sci.- 1933.- Ser. 5.- v. 26.- № 153.- p.193- 284.
14. *Schairer I.F., Osborn E.F.* The System CaO – MgO – FeO – SiO₂. Preliminary Data on the Ioin CaSiO₃ – MgO – FeO // J. Am. Ceram. Soc.- 1950.- v. 33.- № 5.- p.160- 167.
15. *Bowen N.L., Schairer I.F., Willems H.W.* The Ternary System Na₂SiO₃ – Fe₂O₃ – SiO₂ //Am. J. Sci.- 1930.- v.20.- 120.- p.405- 455.
16. *Ершов В.А., Данлис Я.Б., Жиров Г.М.* Теоретические основы химической электротермии.- Л.: Химия, 1978.- 184 с.
17. *Omar A.A.* J. Chem.- 1972.- v.15.- № 2.- p.102- 105. **ПДАБ**

Коротко об авторах

Трушников В.Е. – кандидат технических наук, доцент, Ульяновский государственный технический университет, tvue@yandex.ru

