

УДК 666.943

*Т.С. Бажиров, М.С. Даулетияров, Н.С. Бажиров, Б.Е. Серикбаев, К.Н. Бажирова***ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ФОСФОРНОГО ШЛАКА****Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, г. Шымкент, Казахстан**

Приведены результаты физико-химических исследований процессов и продуктов механической активации фосфорного гранулированного шлака в планетарной мельнице методами седиментационного анализа и растровой электронной микроскопии. Механоактивированный фосфорный гранулированный шлак представляет собой полидисперсный материал, в котором значительную часть составляет тонкодисперсная фракция от 0,5 до 10 мкм, тогда как в неактивированном образце фосфорного гранулированного шлака стандартного помола в шаровой мельнице преобладает фракция 5–50 мкм. Изучены морфологические особенности дисперсных частиц механоактивированного в активаторной мельнице и неактивированного фосфорного гранулированного шлака стандартного помола в шаровой мельнице. В процессе механоактивации фосфорного гранулированного шлака происходит изменение степени дисперсности и морфологии дисперсных частиц, при этом преобладают бесформенные частицы неопределенной конфигурации.

**Ключевые слова:** фосфорный гранулированный шлак, механическая активация, дисперсный состав, морфология, дисперсные частицы.

**Введение**

Механическая активация путем обработки твердых минеральных веществ в энергонапряженных измельчительных аппаратах – активаторах в последнее время находит все более широкое применение в промышленности. С помощью механоактивации можно существенно интенсифицировать многие гетерогенные химические процессы, которые лимитируются кинетикой межфазного взаимодействия и диффузией в твердой фазе: растворение труднорастворимых веществ, твердофазные реакции и т.п. Развитие исследований закономерностей таких процессов привело к появлению новой науки – механохимии [1].

В монографии автора [2] изложены результаты комплексного исследования закономерностей структурных преобразований, изменения физико-химических свойств в различных поликомпонентных неорганических системах в процессе механической активации в планетарных мельницах и других энергонапряженных измельчительных аппаратах.

Многие авторы утверждают, что тонко измельченное вещество можно характеризовать как активированное, а тонкое измельчение веществ

рассматривать как процесс их активации. Однако необходимо отметить, что простое измельчение материалов в обычной шаровой мельнице не позволяет достичь целей, стоящих перед механической активацией.

Поэтому следует отметить, что в шаровых мельницах используются только свободные ударные и истирающие механические воздействия. В обычных шаровых мельницах единственной силой, посредством которой осуществляется процесс измельчения, является гравитация при ускорении свободного падения, равного  $1g$ . Это ограничивает эффективность работы мельницы, так как при высоких скоростях вращения центробежная сила вынуждает шары (мельющие тела) постоянно прижиматься к внутренней поверхности барабана мельницы. Эту проблему можно устранить, если использовать другие конструкции мельниц с высокой энергонапряженностью, а примером таких мельниц могут служить активаторные – планетарные мельницы, аттриторы, некоторые вибрационные мельницы и т.п. При проведении сравнительных испытаний по механической активации установлено явное преимущество планетарной мельницы перед вибрационной мельницей [3].

В энергонапряженных планетарных, а также в центробежно-эллиптических мельницах активаторного типа одновременно принудительно осуществляются три механических воздействия: удар, сдвиг и истирание. Эти мельницы называют планетарными потому, что их барабаны вращаются как вокруг собственной оси, так и вокруг общей оси, подобно планетам в Солнечной системе. За счет этого достигаются большие ускорения и энергии, и в результате достигается не только более тонкое измельчение, но и появление дефектов в кристаллической структуре материала.

В планетарной мельнице в зависимости от режима ее работы могут выполняться как ударные, истирающие, так и сдвиговые (режим качения шаров) механические воздействия на измельчаемое вещество. При этом интенсивность воздействий в десятки раз может превосходить воздействия шаровых мельниц, в которых они происходят только за счет гравитации (силами земного притяжения).

Схематичное представление процессов измельчения и активации в мельницах, различающихся как по конструкции, так и по принципу механических воздействий на измельчаемый материал, показано на рис. 1.

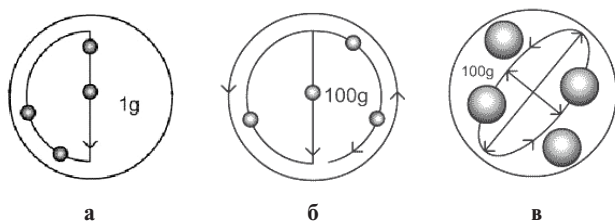


Рис. 1. Схемы движения мелющих тел при помоле в различных мельницах: а – в шаровой мельнице; б – в планетарной мельнице; в – в центробежно-эллиптической мельнице

В мельницах активаторного типа наряду с тонким измельчением происходят деформационные изменения в тонкой структуре частиц, обусловленные частичным переходом кристаллических соединений в аморфные, возрастанием степени дефектности кристаллической структуры, накоплением запаса внутренней энергии и повышением реакционной способности измельченного вещества.

Физические аспекты сущности механической активации минералов в процессе тонкого измельчения изложены в работе авторов [4], которые описывают изменения и дефектность кристаллической решетки минералов в процес-

се тонкого измельчения. В работе подчеркивается, что активация измельчением или механоактивация – относительно новый и эффективный способ интенсификации физико-химических процессов. В основе механоактивации заложено изменение реакционной способности твердых веществ под действием механических воздействий.

В последние десятилетия проводятся активные научные исследования по разработке технологий, основанных на твердофазных химических превращениях в процессе механической и механохимической активации неорганических веществ [5–10].

Авторами ряда работ [11,12] показано, что в процессе механохимической активации происходят существенные структурные изменения, приводящие к повышению реакционной способности и улучшению растворимости механохимически активированных образцов.

Автор работы [13] описывает несколько состояний вещества, возникающих при воздействии удара при измельчении в мельнице, и приводит модель процесса, происходящего при соударении измельчаемых частиц. Автор указывает, что механический удар вызывает сложную комбинацию деформационно-структурных, термических, электромагнитных, оптических и химических процессов, приводящих к возникновению и миграции дефектов структуры измельчаемого твердого вещества, его частичную аморфизацию и быстрый локальный нагрев в месте удара. При этом одновременно происходят разрывы химических связей при образовании свежей поверхности и на ней появляются короткоживущие активные центры. Кроме того, могут возникать эмиссия электронов, фотонов, ионов и образование электростатического заряда.

Разрушение твердых и хрупких тел, к которым относится большинство неорганических минеральных веществ, отличается рядом особенностей. В процессе измельчения при механической активации накопленная измельченным веществом внутренняя энергия, обуславливает повышение потенциальной химической активности, следствием чего являются повышенная реакционная способность, снижение температуры твердофазового взаимодействия, спекания и плавления, термической диссоциации и другие физико-химические явления.

В работе [14] показано, что существует корреляция между скоростью твердофазной реакцией и дисперсностью реагирующих частиц – чем меньше размер частиц, тем выше скорость

реакции взаимодействия.

Применение методов механической активации, приводящие к созданию активного состояния в твердом теле, является перспективным направлением для ускорения твердофазных реакций. В принципе способы механической активации, применяемые для этих целей, можно рассматривать и как способы механохимической активации при проведении твердофазных реакций в смесях твердых веществ.

Исследованиям взаимосвязи между дефектами кристалла и реакционной способностью неорганических веществ посвящена опубликованная работа авторов [14]. Показано, что на скорость топохимических реакций в сильной степени влияет характер дефектов, как на поверхности, так и в объеме кристаллической структуры веществ.

Обобщая результаты анализа опубликованных работ, можно отметить то, что механохимическая активация имеет свои характерные закономерности и в целом развивается как самостоятельное перспективное направление физической химии.

#### **Экспериментальная часть**

Фосфорные гранулированные шлаки состоят в основном (до 98%) из шлакового стекла, отвечающего по составу псевдоволластониту  $\alpha$ -CaO·SiO<sub>2</sub>, структура которого состоит из двойных слоев тетрагональных колец [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>, чередующихся со слоями CaO<sub>6</sub>-октаэдров [15]. Псевдоволластонит по своей структуре является полимерным силикатом с очень прочной силоксановой связью, разрыв которой в обычных условиях крайне затруднен, вследствие этого фосфорные шлаки отличаются низкой активностью и поэтому вводятся в весьма ограниченном количестве в состав шлаковых и композиционных

цементов. В этом аспекте использование механоактивации, направленной на повышение гидравлической активности фосфорных шлаков, является актуальной научно-технической проблемой.

В данной работе с целью выяснения сути процессов, протекающих при механической активации фосфорного гранулированного шлака в планетарной мельнице «Активатор-4», проведены специальные физико-химические исследования современными методами седиментационного анализа и растровой электронной микроскопии.

Проведены исследования дисперсного состава механоактивированного фосфорного гранулированного шлака на лазерном анализаторе «Analizette 22» (фирмы «MicroTec Fritsch GmbH», Германия). Результаты анализа представлены на рис. 2.

Активированный образец фосфорного гранулированного шлака представляет собой полидисперсный материал, в котором значительную часть составляет тонкодисперсная фракция от 0,5 до 10 мкм, тогда как в неактивированном образце фосфорного гранулированного шлака (стандартного помола в шаровой мельнице) преобладает фракция 5–50 мкм.

Результаты исследования дисперсного состава подтверждают установленную в ходе экспериментов в лабораторных условиях высокую эффективность механической активации фосфорного гранулированного шлака, приводящую к существенному увеличению содержания в ней активной формы силикатов. Полученные результаты свидетельствуют также о значительном превосходстве продукта механической активации фосфорного гранулированного шлака по сравнению с фосфорным гранулированным

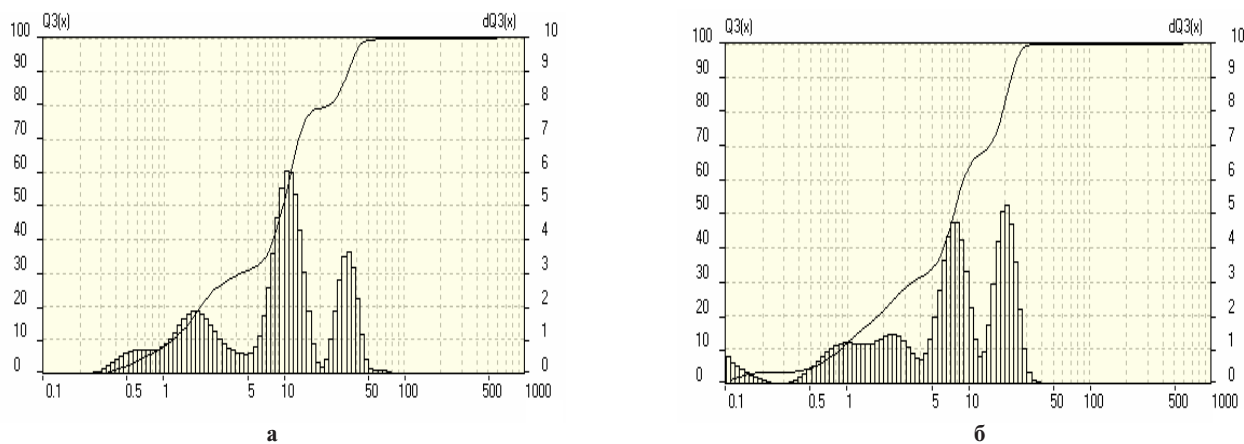


Рис. 2. Дисперсионные спектры образцов неактивированного (а) и механоактивированного (б) фосфорного гранулированного шлака (на оси X – размеры частиц  $\mu\text{m}$ , на оси Y – содержание частиц, мас.%)

шлаком стандартного помола.

Изучение морфологических особенностей дисперсных частиц неактивированного (а) и механоактивированного (б) фосфорного гранулированного шлака выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа «JSM-6490LV» (фирмы «JEOL», Япония).

Сравнивая приведенные на рис. 3 микрофотографии, можно отметить, что на микрофотографиях механоактивированного образца фосфорного гранулированного шлака отсутствуют крупные зерна, так как в процессе активации их средний размер уменьшился более чем в 2 раза (по сравнению с образцом неактивированного фосфорного гранулированного шлака). Наиболее крупные зерна имеют размер (в поле микрофотографии)  $15 \times 30$  мкм, что обусловлено измельчением присутствующих в исходном образце крупных зерен в процессе механической активации материала.

В образце механоактивированного фосфорного гранулированного шлака можно отметить и изменение морфологии дисперсных частиц — здесь преобладают бесформенные частицы неопределенной конфигурации, тогда как в исходном образце неактивированного фосфорного гранулированного шлака присутствуют частицы с более выраженными плоскими гранями, т.е. частицы по форме приближающиеся к призматическим или полиэдральным телам. Можно предположить, что при тонком измельчении зёрен в активаторе в фосфорном гранулированном шлаке нарушается спайность по граням призм в кристаллах силикатных минералов шлака.

Таким образом, по результатам физико-химических исследований выявлено, что при механической активации не только более тонко измельчается материал, но и происходят существенные изменения в морфологии частиц фосфорного гранулированного шлака.

По результатам изучения электронномикроскопических снимков микроструктуры образца механоактивированного фосфорного гранулированного шлака можно судить о частичной аморфизации, а также деформации в кристаллической структуре силикатных минералов шлака в процессе механической активации.

#### **Обсуждение результатов**

Обобщая результаты комплексных физико-химических исследований, можно предположить вероятный механизм процессов, протекающих при механоактивации фосфорного гранулированного шлака, суть которого заключается в нижеследующем.

В процессе механоактивации поверхность частиц фосфорного гранулированного шлака аморфизуется, это обусловлено тем, что аморфизация в структуре вещества является следствием пластической деформации кристаллов в ходе механоактивации. Вследствие образования аморфного слоя снижается плотность вещества, существенно увеличивается его реакционная способность. Более высокая растворимость силикатных минералов шлака в тонко измельченном механоактивированном фосфорном гранулированном шлаке на начальном этапе по сравнению с исходным неактивированным фосфорным гранулированным шлаком является следствием образования на поверхности частиц тонкого аморфного слоя.

С учетом имеющихся взглядов других исследователей [1] нами предлагается модель микроструктуры частицы фосфорного гранулированного шлака, формирующейся в процессе механохимической активации, представленная на рис. 4. Активированная частица фосфорного гранулированного шлака имеет многослойную структуру, состоящую из поверхностного аморфизированного слоя, сильно деформированного слоя, содержащего множество микротрещин, слабо деформированного слоя и ядра.

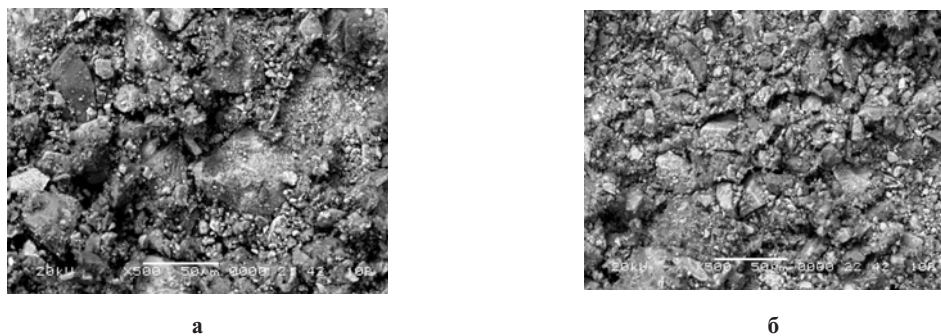


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образца неактивированного (а) и механоактивированного (б) фосфорного гранулированного шлака (500-кратное увеличение)

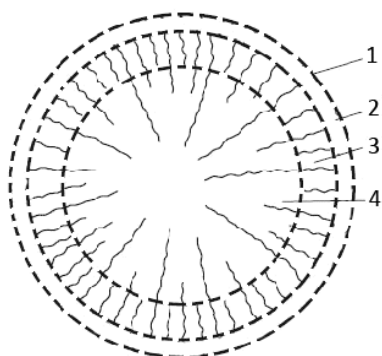


Рис. 4. Модель структуры механоактивированной частицы фосфорного гранулированного шлака: 1 – поверхностный аморфизированный слой; 2 – деформированный слой, содержащий микротрещины; 3 – слабо деформированный слой; 4 – ядро

Обобщая изложенные представления, объясняющие явления, протекающие при механоактивации, можно отметить, что причиной активирования фосфорного гранулированного шлака является весь этот комплекс физико-химических процессов, главными из которых будут возникновение тепловых импульсов при соударении и истирании частиц, накопление внутренней энергии, появление активных центров на вновь образованной поверхности, повышение степени аморфности поверхности частиц, деформации кристаллической структуры и повышение степени ее дефектности.

#### **Выводы**

1. Результаты исследований свидетельствуют о значительных различиях свойств продукта механической активации фосфорного гранулированного шлака по сравнению с фосфорным гранулированным шлаком стандартного помола. Механоактивированный фосфорный гранулированный шлак представляет собой полидисперсный материал, в котором значительную часть составляет тонкодисперсная фракция от 0,5 до 10 мкм, тогда как в неактивированном образце фосфорного гранулированного шлака стандартного помола в шаровой мельнице преобладает фракция 5–50 мкм.

2. В процессе механоактивации фосфорного гранулированного шлака происходит изменение морфологии дисперсных частиц и преобладают бесформенные частицы неопределенной конфигурации, тогда как в исходном образце неактивированного фосфорного гранулированного шлака присутствуют частицы с более выражен-

ными плоскими гранями.

3. На основе результатов исследований предложена модель структуры механоактивированной частицы фосфорного гранулированного шлака. Механоактивированная частица фосфорного гранулированного шлака имеет многослойную структуру, состоящую из поверхностного аморфизированного слоя, сильно деформированного приповерхностного слоя, содержащего множество микротрещин, слабо деформированного слоя и ядра.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. – Новосибирск: Изд-во «Гео», 2009. – 155 с.
2. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 218 с.
3. Чайкина М.В., Амгалан Ж., Баяраа Д. Фазовые превращения минералов в дзобханских фосфоритах при механической активации // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т.9. – С.787-796.
4. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Журнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
5. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т.75. – № 3. – С.203-216.
6. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 342 с.
7. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – С.1031-1043.
8. Lu L., Lai M.O. Mechanical alloy // Boston-London: Kluwer Academic Publishers. – 1998. – P.292.
9. Gaffet E., Bernard F. From nanostructured powders to dense nanostructured materials: mechanically activated powder metallurgy // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2003. – Vol.15-16. – P.259-266.
10. Koch C.C. Material synthesis by mechanical alloying // Annual Review of Materials Science. – 1989. – Vol.19. – P.121-143.
11. Янева В., Петкова В., Домбалов И. Структурные преобразования сирийского фосфорита при механохимической активации // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 2. – С.351-358
12. Хайнике Г. Трибохимия: пер. с англ / под ред. М.Г. Гольдфельда. – М.: Мир, 1987. – 582 с.
13. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Теоретический анализ условий получения наноразмерных систем в механохими-

ческих реакторах // Журнал физ. химии. – 2005. – Т.79. – № 4. – С.651-661.

14. Бажирова К.Н., Жантасов К.Т., Дормешкин О.Б. Исследование процессов механической активации фосфоритной мелочи // Химическая промышленность сегодня – 2014. – № 9. – С.6-9.

15. Бажиров Н.С. Химия и технология шлакопортландцемента. Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауезова, 2007. – 164 с.

Поступила в редакцию 07.09.2017

## STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROCESSES IN MECHANICAL ACTIVATION OF PHOSPHORUS SLAG

T.S. Bazhirov, M.S. Dauletiyarov, N.S. Bazhirov, B.E. Serikbaev, K.N. Bazhirova

M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

*The results of physicochemical study of the processes and products of mechanical activation of phosphorus granular slag in a planetary mill by methods of sedimentation analysis and scanning electron microscopy are reported. Mechanoactivated phosphorus granular slag is a polydisperse material in which a very fine fraction of 0.5 to 10 mm is a significant fraction, whereas a fraction of 5–50 mm predominates in a nonactivated sample of phosphorus granular slag of standard grinding in a ball mill. Morphological features of dispersed particles of mechanically activated in the activator mill and non-activated phosphorus granular slag of standard grinding in a ball mill are disrobed. In the process of mechanoactivation of phosphorus granular slag, the degree of dispersion and morphology of dispersed particles changes, formless particles of an uncertain configuration being predominant.*

**Keywords:** phosphorus granular slag; mechanical activation; dispersed composition; morphology; dispersed particles.

## REFERENCES

1. Avvakumov E.G., Gusev A.A., *Mekhanicheskie metody aktivatsii v pererabotke prirodnogo i tekhnogenogo syr'ya* [Mechanical methods of activation in the processing of natural and technogenic raw materials]. Geo Publishers, Novosibirsk, 2009. 155 p. (in Russian).
2. Chaykina M.V., *Mekhanokhimiya prirodnykh i sinteticheskikh apatitov* [Mechanochemistry of natural and synthetic apatites]. Siberian Branch of RAS Publishers, Novosibirsk, 2002. 218 p. (in Russian).
3. Chaykina M.V., Amgalan Zh., Bayaraa D. Fazovyye prevraspcheniya mineralov v dzabkhanskikh fosforitakh pri mekhanicheskoy aktivatsii [Phase transformations of minerals in the Zabkhan phosphorites during mechanical activation]. *Khimiya v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya*, 2001, no. 9, pp. 787-796. (in Russian).
4. Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhimov E.N., *Aktivatsiya mineralov pri izmelchenii* [Activation of minerals during grinding]. Nedra Publishers, Moscow, 1988. 208 p. (in Russian).
5. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veschestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solid substances]. *Uspekhi Khimii*, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203-216. (in Russian).
6. Avvakumov E.G., *Fundamentalnyie osnovy mekhanicheskoi aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologii* [Fundamentals of mechanical activation and mechanochemical mechanical synthesis technology]. Siberian Branch of RAS Publishers, Novosibirsk, 2009. 342 p. (in Russian).
7. Butyagin P.Yu. Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhimii [Problems and prospects for the development of mechanochemistry]. *Uspekhi Khimii*, 1994, vol. 63, pp. 1031-1043. (in Russian).
8. Lu L., Lai M.O., Mechanical alloy. Kluwer Academic Publishers, Boston-London, 1998. 292 p.
9. Gaffet E., Bernard F. From nanostructured powders to dense nanostructured materials: mechanically activated powder metallurgy. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, vol. 15-16, pp. 259-266.
10. Koch C.C. Material synthesis by mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science*, 1989, vol. 19, pp. 121-143.
11. Yaneva V., Petkova V., Dombalov I. Strukturnyie preobrazovaniya siriiskogo fosforita pri mekhanokhimicheskoi aktivatsii [Structural transformations of Syrian phosphorite during mechanochemical activation]. *Khimiya v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya*, 2001, no. 2, pp. 351-358. (in Russian).
12. Haynike G., *Tribokhimiya* [Tribochemistry]. Mir, Moscow, 1987. 582 p. (in Russian).
13. Urakaev F.H., Boldyrev V.V. Teoreticheskii analiz uslovii polucheniya nanorazmernykh sistem v mekhanokhimicheskikh reaktorakh [Theoretical analysis of the conditions for obtaining nanoscale systems in mechanochemical reactors]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2005, vol. 79, no. 4, pp. 651-661. (in Russian).
14. Bazhirova K.N., Zhantassov K.T., Dormeshkin O.B. Issledovanie protsessov mekhanicheskoi aktivatsii fosforitnoi melochi [Investigation of the processes of mechanical activation of phosphoric fines]. *Khimicheskaya Promyshlennost Segodnya*, 2014, no. 9, pp. 6-9. (in Russian).
15. Bazhirov N.S., *Khimiya i tekhnologiya shlakoportlandtsementa* [Chemistry and technology of slag portland cement]. M. Auezov South Kazakhstan State University Publishers, Shymkent, 2007. 164 p. (in Russian).