

УДК 631.85(574)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ БАСЕЙНА КАРАТАУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Жаксыбаева Г.С., Ошакбаев М.Т., Утегулов Н.И., Керейбаева Г.Х., Садыкова Ж.А.

*Казахский Национальный технический исследовательский университет им. К.И. Сатпаева,
Алматы, e-mail: kereibayeva_g@mail.ru*

Исследован процесс диспергирования природных фосфоритов Каратау с добавкой активной нефтяной серы. Показано, что в процессе механохимической активации нефтяная сера окисляется с образованием серной кислоты. Установлено, что в процессе диспергирования природные фосфориты Каратау претерпевают структурные превращения, которые углубляются под действием температуры и активизирующих добавок. При этом под действием добавок и диспергирования в фосфорите появляется больше усвояемых фосфатов по сравнению с просто диспергированным фосфоритом. Введение добавок обуславливает увеличение усвояемых фосфатных форм в конечных продуктах.

Ключевые слова: фосфориты Каратау, диспергирования, механохимическая активация, фосфорсодержащие удобрения, нефтяная сера

INCREASE OF EFFICIENCY OF USE OF PHOSPHATIC RAW MATERIALS OF THE BASINS OF KARATAU WITH USE OF SULFUR-CONTAINING WASTE

Zhaksybayeva G.S., Oshakbayev M.T., Utegulov N.I., Kereibayeva G.H., Sadykova Z.A.

Kazakh National Technical University after K.I. Satpayev, Almaty, e-mail: kereibayeva_g@mail.ru

The process of dispersing of natural phosphorites of Karatau with an additive of active oil sulfur is investigated. It is shown that in the course of mechanochemical activation oil sulfur is oxidized with formation of sulfuric acid. It is found that in the process of dispersing, natural phosphorites of Karatau undergo structural transformations which going deep under the influence of temperature and the making active additives. Thus under the influence of additives and dispersing in phosphorite there is more digestible of phosphates in comparison with simply dispersed phosphorite. Introduction of additives causes increase the digestible phosphatic forms in the final products.

Keywords: phosphorites of Karatau, dispersing, mechanochemical activation, phosphorus-containing fertilizer, oil sulfur

Фосфориты Каратау характеризуются рядом минералогических и химических особенностей. Прежде всего, это касается основного фосфатного минерала. Для фосфоритов Каратау, основным фосфатным минералом которого является смешанный гидроксилфторкарбонатапатит $Ca_{10}P_6CO_{24}F_2(OH)_3$, характерно взаимное прорастванье минералов. Содержание P_2O_5 в сырой руде достигает всего (9-10)%. Обогащение таких фосфоритов весьма затруднено.

Цель исследования. Целью исследования является изучение процесса диспергирования фосфорита Каратау в присутствии модифицирующих добавок из смеси нефтяной серы с разбавленными минеральными кислотами.

Материалы и методы исследования

В работе были применены следующие методы исследования:

- фотоколориметрический метод;
- рентгенофазовый анализ;
- ИК-спектроскопический анализ.

В качестве исходных материалов при выполнении экспериментальных работ были использованы следующие реактивы и материалы: фосфориты месторождений Каратау с содержанием, масс %:

24,8 P_2O_5 ; 37,5 CaO; 1,2 MgO ; 1,2 Fe_2O_3 ; 1,3 Al_2O_3 ; 4,0 CO_2 ; 2,3 F; 20,8 н.о.; 6,8 п.п.п.

В качестве кислотного реагента была использована серная кислота с концентрацией 5 и 92%, фосфорная кислота 5,13 и 54,5% по P_2O_5 и азотная кислота 5%.

В качестве добавки использована сера – отход процесса сероочистки нефти Западного Казахстана.

Результаты исследования и их обсуждение

Механохимическая обработка фосфоритов Каратау с добавкой активной нефтяной серы, играющей роль катализатора или инициатора процесса, делает возможным получение фосфорсодержащих удобрений с высокими удобрительными свойствами. Процесс диспергирования включает стадию механического деформирования (подвод энергии) и стадию релаксации (распределение) поглощенной энергии в объеме материала [1, 4].

Структурные изменения, происходящие в процессе диспергирования фосфатной руды, обуславливают появление новых свойств, не характерных для исходного фосфорита. Повышение реакционной способности частиц по мере их измельчения может приводить к протеканию

механохимических реакций. Изменение степени диспергирования контролируют температурой, введением реагентов, изменением среды [5, 6]. При этом можно варьировать степень нарушенности кристаллической решетки основного фосфатного вещества руды и, как следствие, целенаправленно изменять свойства продуктов.

Поскольку нефтяная сера впервые используется как активизирующая добавка к фосфатам в механохимических процессах их переработки, то, прежде всего, было исследовано ее поведение при истирании. Нефтяную серу подвергали диспергированию в течение 60 минут на шаровой мельнице. После чего через сито отделяли фракцию серы 0,125 мм. После диспергирования в течение 90 минут отделяли фракцию 0,056 и 0,063 мм. Полученные образцы нефтяной серы подвергали рентгенофазовому анализу.

Полученные результаты рентгенофазового анализа диспергированной серы показали, что структурные превращения сера претерпевает, начиная с размера зерен 0,063 мм. Получение более тонко диспергированной нефтяной серы приводит к ее более существенным структурным изменениям. Изменения связаны с протекающими структурными изменениями нефтяной серы в процессе ее диспергирования. Причем чем глубже процесс измельчения, тем большим структурным изменениям подвергается нефтяная сера.

ИК-спектроскопический анализ диспергированных смесей фосфорита Каратау с нефтяной серой показал, что продолжительность имеет немаловажное значение в процессе диспергирования образцов. Увеличение времени обработки смесей от 5 до 10 минут приводит к значительным измене-

ниям на ИК-спектрах в области валентных и деформационных колебаний воды.

Наиболее ощутимые изменения наблюдаются на ИК-спектре образца, диспергированного в течение 10 минут и затем термообработанного при 100°C.

Из исследований следует, что при диспергировании природного фосфорита его фосфатная часть претерпевает существенные структурные изменения, которые углубляются термообработкой, а также добавкой нефтяной серы. Таким образом, при диспергировании и сушке фосфорит взаимодействует с нефтяной серой.

Следует отметить, что при диспергировании сохраняется сама структура фосфорита, вследствие этого на ИК-спектрах и рентгенограммах диспергированных фосфатов присутствуют линии, характерные для фосфорита. Однако в таких структурах связи, как правило, ослаблены, и фосфатное сырье становится более реакционно способным по сравнению с природным (недиспергированным) фосфоритом. Не исключено, что в условиях механической активации нефтяная сера окисляется, затем под действием атмосферной влаги и гигроскопической воды, присутствующей в фосфорите, образуется серная (сернистая) кислота, которая взаимодействует с фосфоритом Каратау.

Исследовано влияние добавки нефтяной серы и температуры процесса на содержание усвояемой P_2O_5 и фосфатных форм, растворимых в 2% лимонной и 0,4% соляной кислотах в готовых продуктах. Фосфориты с нефтяной серой смешивали в соотношении 10:1. В табл. 1 приведены результаты химического анализа продуктов диспергирования фосфорита Каратау в присутствии нефтяной серы и без нее.

Таблица 1

Влияние условий диспергирования на свойства фосфорита Каратау.
Время диспергирования 10 минут

| Условия опыта | Содержание P_2O_5 , масс. % | | | | |
|--|-------------------------------|-------|----------------------|------------------|-----------------|
| | Т°С | Общий | усвояем. в трилоне Б | лимонно-раствор. | соляно-раствор. |
| Исходный фосфорит | | 24,8 | отс. | 4,8 | 5,2 |
| Диспергированный фосфорит | 25 | 24,3 | 5,3 | 6,1 | 9,0 |
| Диспергированный и термообработанный фосфорит | 100 | 24,0 | 5,2 | 6,8 | 9,4 |
| Диспергированная смесь фосфорита и $S_{\text{нефт}}$ | 25 | 22,6 | 5,9 | 7,21 | 10,4 |
| Диспергированная и термообработанная смесь фосфорита и $S_{\text{нефт}}$ | 100 | 22,5 | 6,5 | 7,12 | 11,2 |

Как видно из данных рис. 1, образец № 2, полученный механической активацией фосфорита Каратау в планетарной мельнице приводит к переходу части P_2O_5 фосфатного сырья в усвояемую (в трилоне Б), лимонно- и солянорастворимые формы, при этом $K_{\text{усв.}}$ достигает 21,8%, $K_{\text{лим. раст.}}$ – 25,1% и $K_{\text{сол. раст.}}$ – 37,03%.

Поэтому дальнейшие исследования были связаны с изучением влияния природы модифицирующих добавок, представленных смесью из нефтяной серы и 5%-ных H_3PO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 , взятых в соотношении фосфорит: H_3PO_4 (HNO_3 , H_2SO_4): $S_{\text{нефт.}}$ равном 10:0,2:1, а также температуры их сушки на свойства полученных продуктов. Количе-

К, отн. %

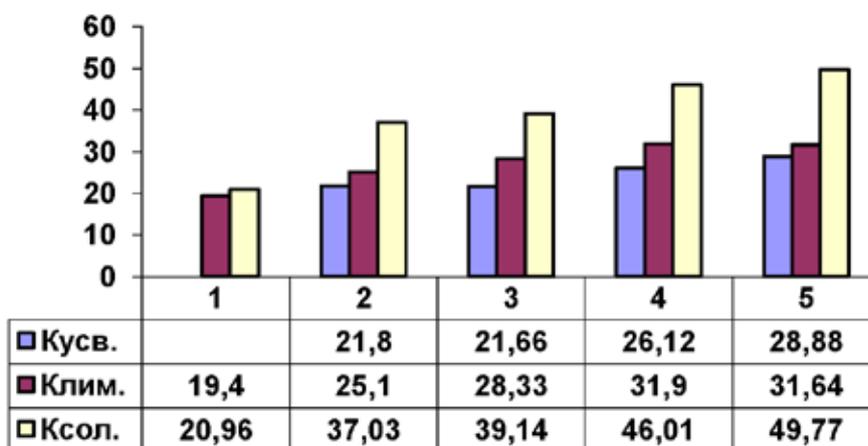


Рис. 1. Изменение усвояемой в трилоне Б, лимонно- и солянорастворимой P_2O_5 в зависимости от условий диспергирования фосфорита Каратау с нефтяной серой:

1 – природный фосфорит; 2 – диспергированный фосфорит; 3 – диспергированный фосфорит, высушенный при $100^{\circ}C$; 4 – смесь диспергированного фосфорита и $S_{\text{нефт.}}$ (10:1); 5 – смесь диспергированного фосфорита и $S_{\text{нефт.}}$ (10:1), высушенная при $100^{\circ}C$.
Время диспергирования – 10 минут

Добавка к фосфориту нефтяной серы приводит к дальнейшему увеличению содержания усвояемых фосфатных форм в исследуемых образцах. Значения $K_{\text{усв.}}$ возрастают на 4,3%, $K_{\text{лим. раст.}}$ – 6,8% и $K_{\text{сол. раст.}}$ – 8,97% (рис. 1, образец № 4). Последующая термообработка диспергированной смеси природного фосфорита с нефтяной серой приводит к дальнейшему росту содержания усвояемых и солянорастворимых фосфатных форм в конечных продуктах, значение $K_{\text{усв.}}$ повышается на 7,0% и достигает 28,8%, а $K_{\text{сол. раст.}}$ возрастает на 12,74% и достигает значения 49,77% (рис. 1, образец № 5). То есть, добавка нефтяной серы к фосфоритам также увеличивает содержание усвояемых форм P_2O_5 в продуктах их диспергирования.

ство добавляемых низкоконцентрированных минеральных кислот на единицу фосфатного сырья рассчитано, исходя из литературных данных (1-2 г на 100 г природного фосфата). Нефтяная сера, согласно [2, 3], наиболее эффективно взаимодействует с фосфоритом в соотношении 1:0,1÷0,15, поэтому добавка нефтяной серы в наших исследованиях составляла 10 г на 100 г фосфорита.

Химический анализ продуктов, полученных диспергированием фосфорита Каратау в присутствии модифицирующих добавок из смеси нефтяной серы с разбавленными минеральными кислотами, показал более высокое содержание в них всех усвояемых фосфатных форм по сравнению с продуктом, полученным без добавок (табл. 2).

Таблица 2

Свойства фосфорита Каратау, диспергированного с добавкой смесей из нефтяной серы с разбавленными минеральными кислотами. Время диспергирования 10 минут

| Условия опыта | Содержание P_2O_5 , масс. % | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-------|----------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | Т°С | общий | водно-раствор. | усвоя. в трилоне Б | лимон. раствор. | соляно-раствор. |
| Диспергир. без добавки | 25 | 24,3 | Сл. | 5,3 | 6,1 | 9,0 |
| Смесь: 5% $H_3PO_4 + S_{нефт.}$ | 25 | 21,8 | 0,4 | 8,1 | 11,9 | 15,4 |
| Смесь: 5% $H_2SO_4 + S_{нефт.}$ | 25 | 21,4 | 0,4 | 7,2 | 11,6 | 13,2 |
| Смесь: 5% $HNO_3 + S_{нефт.}$ | 25 | 21,8 | Сл. | 7,1 | 10,3 | 13,3 |
| Диспергир. без добавки | 100 | 24,0 | Сл. | 5,2 | 6,8 | 9,4 |
| Смесь: 5% $H_3PO_4 + S_{нефт.}$ | 100 | 21,7 | 0,4 | 11,5 | 13,0 | 16,2 |
| Смесь: 5% $H_2SO_4 + S_{нефт.}$ | 100 | 21,6 | 0,4 | 9,1 | 11,0 | 15,8 |
| Смесь: 5% $HNO_3 + S_{нефт.}$ | 100 | 21,8 | Сл. | 8,9 | 10,5 | 15,4 |
| исх. фосфорит | 24,8 | Отс. | Отс. | 4,8 | 5,2 | |

Если говорить конкретно о влиянии природы добавки, то введение в фосфорит Каратау смеси (5% $H_3PO_4 + S_{нефт.}$) в процессе его диспергирования приводит к повышению $K_{усв.}$ на 15,3 отн.%, $K_{лим.раст.}$ – 29,4 отн.% и $K_{сол.раст.}$ – 33,6 отн.% (рис. 2, образец №4) по сравнению с фосфоритом, диспергированным без добавки (рис. 2, образец №2). При добавке модификаторов из смесей (5% $H_2SO_4 + S_{нефт.}$) и (5% $HNO_3 + S_{нефт.}$)

происходит небольшое снижение степени усвояемости фосфатных форм по отношению к предыдущему образцу, но при этом сохраняются достаточно высокие их значения: $K_{усв.}$ = 33,6–32,5 отн.%, $K_{лим.раст.}$ = 54,2–47,2 отн.%, $K_{сол.раст.}$ = 61,6–61,1 отн.% (рис. 2, образцы № 5,6), что значительно выше, чем у продукта на основе фосфорита, диспергированного без модифицирующих добавок.

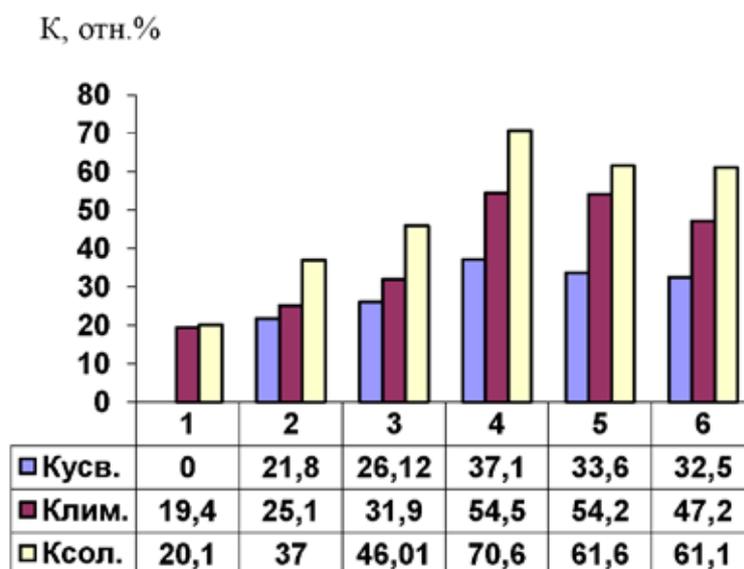


Рис. 2. Изменение усвояемой в трилоне Б, лимонно- и солянорастворимой P_2O_5 в зависимости от природы добавки в условиях сушки:
 1 – исходный фосфорит; 2 – без добавки; 3 – $S_{нефт.}$; 4 – смесь (0,2:1): 5% $H_3PO_4 + S_{нефт.}$
 5 – смесь (0,2:1): 5% $H_2SO_4 + S_{нефт.}$; 6 – смесь (0,2:1): 5% $HNO_3 + S_{нефт.}$
 Время диспергирования – 10 мин, температура – 25°С

Из полученных результатов следует, что для фосфорита Каратау ряд эффективности добавок по содержанию усвояемых форм P_2O_5 следующий: $5\% H_3PO_4 + S_{\text{нефт}} > 5\% H_2SO_4 + S_{\text{нефт}}$.

Выводы

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

Установлено, что в процессе диспергирования фосфатная часть фосфоритов претерпевает структурные изменения, происходит внедрение CO_3^{2-} и OH^- -групп в структуру фосфатного вещества. Выявлено, что механическая активация фосфоритов с добавкой нефтяной серы способствует переводу части P_2O_5 фосфатного вещества в усвояемые формы.

Показано, что в процессе механохимической активации нефтяная сера окисляется с образованием серной кислоты. В ИК-спектре активированной серы присутствуют частоты, характерные колебаниям SO_4^{2-} -ионов: $(463-466) \text{ см}^{-1}$; $(872-873) \text{ см}^{-1}$; 1077 см^{-1} .

Выявлено, что под действием нефтяной серы и диспергирования в фосфорите

появляется больше усвояемых фосфатов по сравнению с просто диспергированным фосфоритом.

Список литературы

1. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. – Новосибирск.: Наука, 1983. – 270 с.
2. Естекова К.Ж., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т. Исследование особенностей поведения Жанажольской серы в смеси с фосфоритом в условиях нагревания. Сообщение 1. Свойства и состав продуктов взаимодействия серы с фосфоритом // Химический журнал Казахстана. – 2007. – №1. – С. 44-50.
3. Естекова К.Ж., Джунусбекова Г.Б., Джусипбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т. Исследование особенностей поведения Жанажольской серы в смеси с фосфоритом в условиях нагревания. Сообщение 2. Химизм процесса взаимодействия нефтяной серы с фосфоритом // Химический журнал Казахстана. – 2007. – №3. – С. 313-319.
4. Колосов А.С. М.В. Механическая активация фосфорных руд // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук. – 1978. – Т.2. – №4. – С. 24-28.
5. Кочетков С.П., Лембриков В.М. О перспективах использования механохимических методов для переработки апатитов // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1979. – Т.3. – №7. – С. 29-33.
6. Хайнике Г., Паудерт Р., Харенц Х. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму // ЖПХ. – 1977. – №5. – С. 969-973.