

УДК 631.85(574)

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ НА УДОБРЕНИЯ

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*

Исследована технология получения фосфорного удобрения за счет вскрытия тонко диспергированного фосфатного сырья угольной кислотой. Предлагаемая технология переработки низкокачественных фосфоритов позволяет получить удобрения с высоким содержанием усвояемого растениями P_2O_5 . Замена сильных минеральных кислот при разложении активированного фосфатного сырья на угольную кислоту, что будет способствовать структурным изменениям, приводит к увеличению содержания усвояемых форм фосфатов в конечных продуктах.

Ключевые слова: фосфориты Каратау, диспергирование, механохимическая активация, угольная кислота, фосфорсодержащие удобрения

NEW TECHNOLOGIES OF PROCESSING OF LOW-GRADE PHOSPHORITES ON FERTILIZERS

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

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

The technology of receiving phosphoric fertilizer by opening finely dispersed phosphatic raw materials by metacarbonic acid is investigated. The offered technology of processing of low-quality phosphorites allows to receive fertilizers with the high content of digestible P_2O_5 plants. Replacement of the strong mineral acids at decomposition of the activated phosphatic raw materials on metacarbonic acid that will promote structural changes, leads to increase in contents the assimilable forms of phosphates in final products.

Keywords: phosphorites of Karatau, dispersion, mechanochemical activation, metacarbonic acid, phosphorus-containing fertilizers

На сегодняшний день фосфорная промышленность испытывает дефицит качественного фосфатного сырья. В связи со снижением содержания основных компонентов в фосфоритах бассейна Каратау, невыгодной становится переработка большей части сырья по традиционному технологическому процессу. Это обусловлено образованием большого количества отходов при переработке сырья низкого качества. Кроме того, на юге Республики накоплено значительное количество отходов фосфорного производства, которые по содержанию P_2O_5 не уступают фосфоритной муке Каратау, и вовлечение их в производство фосфорных удобрений является также актуальной задачей, которое кроме расширения сырьевой базы, решает ряд экономических и экологических проблем региона.

Цель исследования

Целью исследования является переработка фосфоритов Каратау на экологически чистые фосфорные удобрения.

Материалы и методы исследования

В работе были применены следующие методы исследования:

- 1) фотоколориметрический метод;
- 2) рентгенофазовый анализ.

Результаты исследования и их обсуждение

Поиск новых технологических решений, позволяющих переработать низкокачественные фосфориты на удобрения с высоким содержанием усвояемого растениями P_2O_5 , является одной из актуальных проблем казахстанских предприятий фосфорной подотрасли.

Одним из таких методов является механохимическая активация фосфатных руд с получением готового удобрения [1-2]. Преимуществом механохимического метода является возможность использования растворов, солей и других веществ, которые неэффективны при обычной химической обработке, но вступают во взаимодействие с фосфатом в процессе сверхтонкого измельчения.

В ранее проведенных нами исследованиях показано [3-4], что добавки серы с разбавленными минеральными кислотами в качестве активирующей добавки к фосфатам при их диспергировании способствуют структурным изменениям и увеличению содержания усвояемых фосфатов в конечных продуктах. Выявлено, что температура и модифицирующие добавки, вводимые с природными фосфоритами Каратау

в процессе их диспергирования, приводят к структурно-молекулярным преобразованиям фосфатной составляющей сырья.

При механической активации фосфорита в мельнице было достигнуто максимальное удаление фтора и карбонатов [5].

На наш взгляд, наиболее актуальными представляются исследования, направленные не просто на механохимическую активацию природных фосфатов, а на создание системы измельчения, основанной на новом принципе комбинированного воздействия, сочетающем механическое воздействие со стороны аппаратов ударноимпульсного действия с турбулизацией среды поверхностными электромагнитными полями [6].

Наиболее распространенным и эффективным способом передачи энергии в процессах измельчения является ударное воздействие, так как именно оно позволяет концентрировать механическую энергию в определенных участках обрабатываемого тела в количествах, необходимых для его разрушения. Ударные воздействия реализуются в большинстве конструкций современных измельчительных аппаратов: дезинтеграторах, шаровых, струйных, вибрационных, молотковых, планетарных, ударно-дисковых и др. типах мельниц.

В материалах, диспергированных в аппаратах ударно-импульсного действия, накопленная в них энергия проявляется в повышении химической активности, снижении температуры плавления, спекания, термической диссоциации и других физико-химических явлениях. Эти изменения, накапливаясь и локализуясь в определенных объемах, приводят к разрушению твердых тел.

Фосфориты в обычных условиях фактически инертны к углекислому газу, при определенных режимах механической обработки за счет протекания механохимических процессов в больших количествах, сопоставимых с массой измельчаемого образца, селективно поглощают CO_2 из окружающей среды. Углекислый газ гомогенно, на молекулярном уровне, «растворяется» в структурно разупорядоченной оксидной матрице в виде карбонатных ионов. Особенностью обнаруженного эффекта является то, что он не связан с поверхностной сорбцией газа или механохимическим превращением исходных соединений в карбонаты. Измельчение или целенаправленная механическая активация сопровождаются сорбцией молекул воды и других газов из окружающей среды на поверхности обрабатываемых веществ, что воздействует на их реакционную способность. Механизм поглоще-

ния газов и влияние этого процесса на физико-химические свойства измельчаемых твердых тел до сих пор во многом остаются неясными. Актуальность детальных исследований в этой области связана, в частности, с возможностью целенаправленной модификации наружных слоев частиц путем контролирования атмосферы в мельнице и регулирования таким способом технологических свойств измельчаемых веществ. Данное исследование направлено на изучение новых физико-химических процессов с участием диоксида углерода и связано со структурно-химическими изменениями в фосфоритах Каратау при механохимическом взаимодействии с CO_2 . Начальный этап исследования связан с тем, что при истирании в механической ступке образцов фосфорита Каратау была обнаружена их необычная способность селективно поглощать углекислый газ воздуха в количествах, многократно превышающих поверхностную сорбцию газов. Поглощенный CO_2 находится в МА-образцах в виде карбонатных ионов, сопоставимых с содержанием Са и Mg в минерале.

В наших экспериментах фосфорит Каратау поглощает углекислый газ из воздуха при комнатной температуре и естественном парциальном давлении $P(\text{CO}_2) = 30$ Па. Для выяснения предельного количества углекислого газа, которое может поглотить минерал, был проведен опыт по механической обработке фосфорита в контролируемой атмосфере CO_2 на установке, собранной на базе виброистирателя, и снабженной датчиком давления. Экспериментально установлено, что активация в течение 60 час в атмосфере CO_2 в виброистирателе приводит к поглощению 20,5 мас. % CO_2 , после чего процесс поглощения практически прекращается. Согласно данным РФА, полученный образец являлся полностью рентгеноаморфным.

Конструкция аппарата РМ-200 позволяла контролировать давление во время активации в рабочем барабане, который перед экспериментом заполняется соответствующим газом и герметично изолируется от внешней среды. Перед началом эксперимента аппарат был вакуумирован с помощью форвакуумного насоса, затем заполнен диоксидом углерода из баллона, предварительно пропущенным через трубку с силикагелем. Количество поглощенного CO_2 рассчитывалось из падения давления внутри аппарата по показаниям вакуумметра. На рис. 1 приведены данные по кинетике поглощения CO_2 в ходе активации фосфорита Каратау.

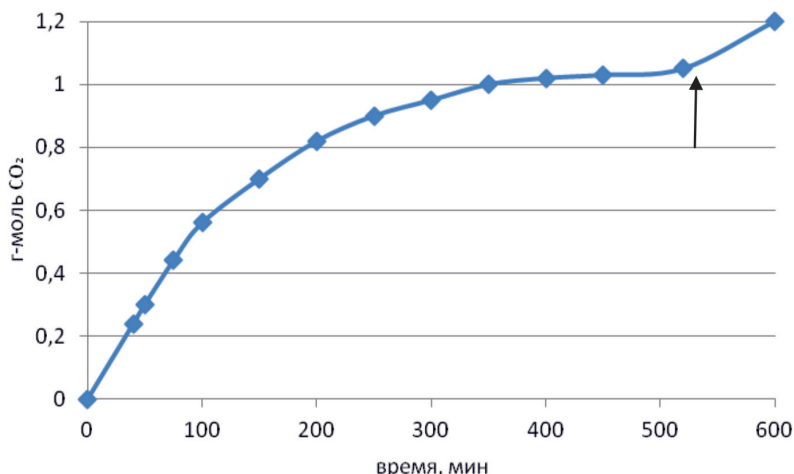


Рис. 1. Зависимость количества молей поглощенного углекислого газа на один моль $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ от времени активации фосфорита в среде CO_2 в аппарате PM-200 (Retsch)

Зависимость соотношения усваиваемого P_2O_5 к общему
от исходного содержания воды в фосфатном сырье

Зависимость соотношения усваиваемого P_2O_5 к общему от исходного содержания воды в фосфатном сырье								
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{с.}}/\text{P}_2\text{O}_{5\text{об.}}$	0,51	0,58	0,68	0,73	0,76	0,77	0,78	0,78
$\text{H}_2\text{O}\%$	1,5	5	10	15	20	25	30	35

Из рис. 1 видно, что с увеличением степени карбонизации фосфорита и уменьшением давления CO_2 в системе скорость его поглощения фосфоритом падает. Вместе с тем, после 520 мин механической активации кривая еще не выходит на плато, поскольку после того, как систему вновь заполнили CO_2 до атмосферного давления (показано стрелкой на рис. 1), скорость поглощения углекислого газа возросла. Исходя из линейной временной зависимости функции $(-\ln(1-\alpha))$, где α – отношение количества молей поглощенного CO_2 к его исходному содержанию в системе, видно, что в течение первых 140 минут активации реакция формально имеет первый порядок по концентрации CO_2 (рис. 2).

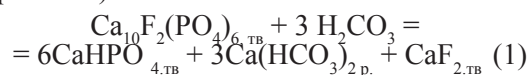
Скорость поглощения CO_2 зависит как от концентрации (давления) диоксида углерода в системе, так и от величины свежесформированной поверхности в единицу времени. По-видимому, в первые 140 минут активации скорость образования свежей поверхности практически постоянна. В дальнейшем она уменьшается, что приводит к отклонению функции $(-\ln(1-\alpha))$ от линейной (рис. 2).

Экспериментальные данные на переход соединений фосфора в усваиваемую растениями форму при обработке углекислым

газом при парциальном его давления 1 атм. в течении трех часов при перемешивании и температуре 85°C приведены в таблице.

В качестве естественного фосфатного сырья использовали Каратауские фосфориты стандартного помола (остаток на сите с размером отверстий 0,15 мм не более 14%), содержащий 22,3% P_2O_5 . Из приведенных данных, оптимальным содержанием воды в фосфатном сырье при разложении его углекислым газом является концентрации 20...30%, при такой концентрации образуется продукт с высоким содержанием соединений фосфора в форме, которая усваивается растениями.

В соответствии с современными термодинамическими представлениями, конверсия фосфорита угольной кислотой проходит через стадию образования хорошо растворимого гидрокарбоната кальция (166 г/л при 20°C):



Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции $\Delta G_{298}^\circ = -1590,5$ и $\Delta H = -2123,6$ кДж/моль. Снижение парциального давления CO_2 , сушка продуктов реакции 3 приводит к образованию карбоната кальция:



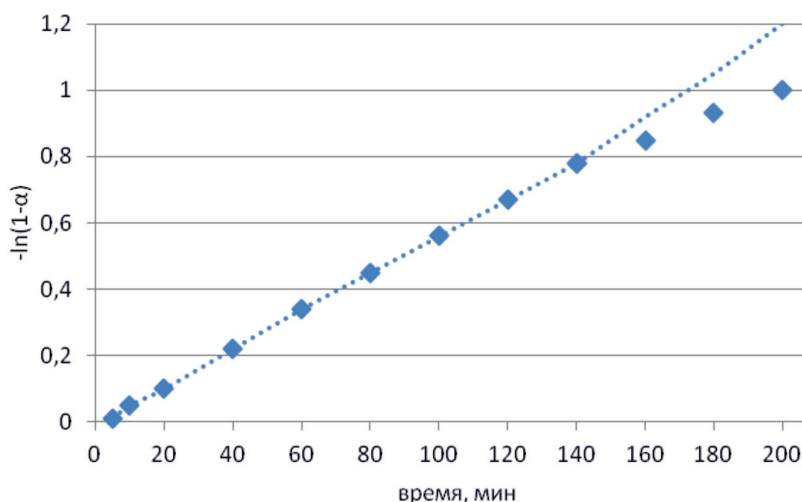


Рис. 2. Зависимость функции $(-\ln(1-\alpha))$ от времени активации фосфорита Каратау в атмосфере CO_2 в аппарате РМ-200 (Retsch), где α – отношение количества молей поглощенного диоксида углерода к его общему содержанию в системе

Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции $\Delta G_{298} = -22,2$; $\Delta H_{298} = +93,6$ кДж/моль. Реакция вероятна и проходит с поглощением тепла.

При этом анион угольной кислоты реагирует с кальцием (магнием), связывает его и тем самым способствует повышению доступности растениям фосфора обрабатываемого фосфорита. Образующийся при этом осадок и CO_2 стабилизируют состояние суспензии. Суспензия активированной фосфоритной муки в отличие от традиционной фосфоритной муки не пылит и хорошо дозируется (тонина помола фосфоритной муки по европейским стандартам должна составлять 0,063 мм). Фтор в конечном продукте находится в виде CaF_2 , растворимость которого не превышает предельно допустимую концентрацию фтора в воде.

Первая константа угольной кислоты $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, что соответствует $\text{pH} = 3,18$. Дикальцийфосфат (преципитат) CaHPO_4 – фосфорное удобрение, кислая соль ортофосфорной кислоты, pH водной вытяжки этой соли равно 3,60 – выше, чем достигается при использовании угольной кислоты. Вторая константа угольной кислоты $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$, что соответствует $\text{pH} = 5,17$. Как видно из рис. 3, возможное pH растворов солей угольной кислоты находится в пределах существования дикальцийфосфата, который является отличным фосфорным удобрением пролонгированного действия.

Данные приведенной диаграммы можно интерпретировать как возможность

взаимодействия природных фосфатов со слабыми кислотами, в частности, с угольной. Константа диссоциации этой кислоты $K_{\text{дис}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, что соответствует $\text{pH} = 4,6$. Из приведенной диаграммы следует, что принципиально возможно разложение фосфатного сырья угольной кислотой в дикальцийфосфат, который усваивается растениями, то есть может быть использован как фосфорное удобрение.

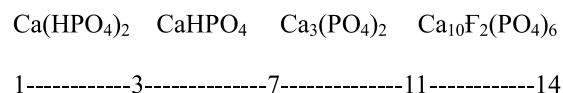


Рис. 3. Диаграмма областей существования фосфатов кальция при различных pH

Выводы

Замена сильных минеральных кислот при разложении активированного фосфатного сырья на угольную кислоту, что будет способствовать структурным изменениям, приводит к увеличению содержания усвояемых форм фосфатов в конечных продуктах.

Использование угольной кислоты позволяет получать экологически чистые удобрения пролонгированного действия на 5-7 лет практически для любых по кислотности почв.

Механически активированные фосфаты и слабая угольная кислота не повышают кислотности почв, они являются мелиорантами, улучшающими структуру почв, понижают их кислотность.

Список литературы

1. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: Наука, 2002.
2. Утегулов Н.И., Ошакбаев М.Т., Ольшанский А.П., Садыкова Ж.А. Концепция создания технологии получения фосфорных удобрений с высоким содержанием усвояемого растениями P_2O_5 // VIII международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии: Сб. докл. (9-10 октября 2014 года). Часть 1. – Усть-Каменогорск, 2014. – С. 175-179.
3. Жаксыбаева Г.С., Ошакбаев М.Т., Утегулов Н.И., Керейбаева Г.Х., Садыкова Ж.А. Физико-химическое исследование процесса диспергирования фосфоритов Каратау // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12. – С. 863-866.
4. Жаксыбаева Г.С., Ошакбаев М.Т., Утегулов Н.И., Керейбаева Г.Х., Садыкова Ж.А. Повышение эффективности использования фосфатного сырья бассейна Каратау с использованием серосодержащих отходов. // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 12. – С. 487-492.
5. Ошакбаев М.Т. Выбор условий реализации различных вариантов процесса получения азот-, фосфорсодержащих удобрений из ЭФК. // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 4. – С. 217-221.
6. Ольшанский А., Ольшанская Н. Электродинамика пограничных сред. Механические силы поверхностных полей. LAPLAMBERT Academic Publishing. Saarbrücken. – 2014. – Р. 90.