

Б. Д. БАЛҒЫШЕВА

МАГНИЙ СИЛИКАТЫН ҚЫШҚЫЛДЫҚ ТҰЗ ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ҚАТЫСЫНДА МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕУ КЕЗІНДЕГІ ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕР

(ҚР ҰҒА академигі К. А. Жұбановтан ұсынылған)

Магний силикатын қышқылдық тұзбен механохимиялық активтеуден алынған нәтижелер келтірілді. РФА және ИҚ-спектрлері арқылы Серпентин- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің фазалық өзгерістері зерттелді, компоненттердің қатынасына байланысты P_2O_5 -тің сіңірімділік мөлшері анықталды.

Фосфориттер полиминералды шикізаттарға жататындықтан [1], олардың құрамындағы қоспаларда механохимиялық активтеу кезінде қандай физикалық және химиялық түрленулер болатынын зерттеу актуалды мәселе болып табылады. Фосфориттердің құрамында басқа минералдармен қатар Fe, Al, Mg силикаттары жиі кездеседі. Фосфориттерді қышқылдық тұзбен (NaH_2PO_4) активтендірген кезде фосфат минералдарымен қатар табиғи силикаттар да ұсақталып, беттік қабаттарының меншікті ауданы өсіп, оларда активті орталықтар пайда болады. Силикаттарды түрлендірудің механизмін зерттеу үшін моделді силикат ретінде табиғи сулы магний силикаты – серпентин ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ (Донской кен байыту қалдығы)) және қышқылдық тұз ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) қолданылды.

Серпентин- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесін механохимиялық активтеу үш барабанды планетарлы – орталықты диірменнің көмегімен жүргізілді.

Зерттеуге серпентин мен қышқылдық тұздың 1:1; 1:1,5; 1:2 және 1:2,5 массалық қатынастары алынды. Активтеу уақыты ретінде фосфориттерді активтегенде [2], табылған оптималды (тиімді) уақыт (45 мин) алынды.

Механохимиялық активтеу аяқталған соң жүйеден үлгілер алынып, оларға химиялық және физика-химиялық зерттеулер (рН-метриялық, РФА және ИҚС) әдісімен талдаулар жүргізілді. Алынған мәліметтер 1-кесте және 1-суретте берілді.

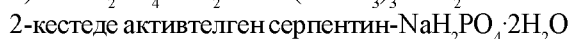
1-кесте. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тұзымен механохимиялық өңделген серпентиннің химиялық сипаттамалары

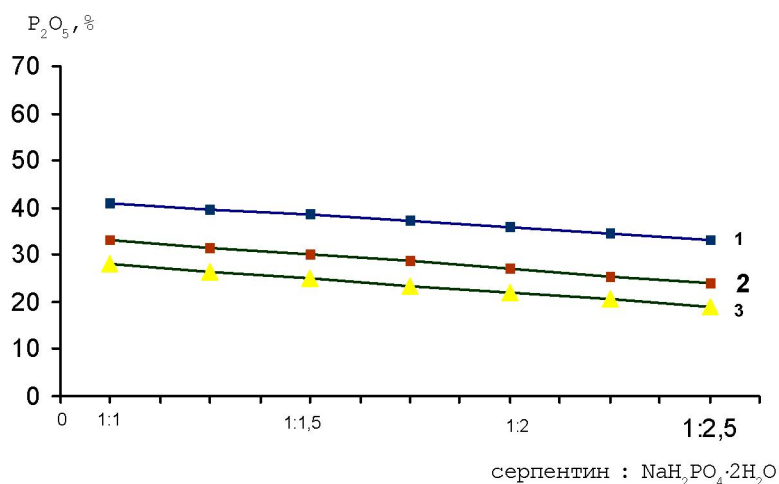
| Серпентин: | MgO, % | | Өнімдегі P_2O_5 , % | | | |
|------------|--------|----------------------|-------------------------------------|----------|----------|-------------|
| | жалпы | цитрат ерітіндісінде | жалпы | сулы ер. | цит. ер. | лим. к. ер. |
| 1:1 | 20,2 | 6,2 | 37,0 | 27,1 | 29,8 | 26,2 |
| 1:1,25 | 22,3 | 6,7 | 36,6 | 25,0 | 27,6 | 24,8 |
| 1:1,5 | 25,2 | 6,8 | 21,2 | 22,0 | 25,6 | 23,5 |
| 1:2,5 | 28,0 | 7,1 | 29,0 | 15,6 | 24,0 | 20,0 |

Бұл мәліметтерден серпентин- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесінде тұздың массалық қатынасы жоғарылаған сайын барлық жағдайда (жалпы, 2% лимон қышқылы және цитрат ерітіндісіндегі пайыздық мөлшері) P_2O_5 -тің сіңірімділік дәрежесі төмендейтінін көреміз.

Серпентин мен $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тұзының 1:1 қатынасында P_2O_5 -тің сіңірімділік мөлшерінің (цитрат ерітіндісінде) жоғары болуының себебін механохимиялық активтеу кезінде температураның жоғарылауына байланысты NaH_2PO_4 тұзы поликонденсацияға ұшырап ерігіштігі жоғары (NaPO_3)_n – қосылысының түзілуімен түсіндіруге болады. Бұл тұжырымның дұрыстығын рентгенфазалық анализдің нәтижелері де көрсетеді.

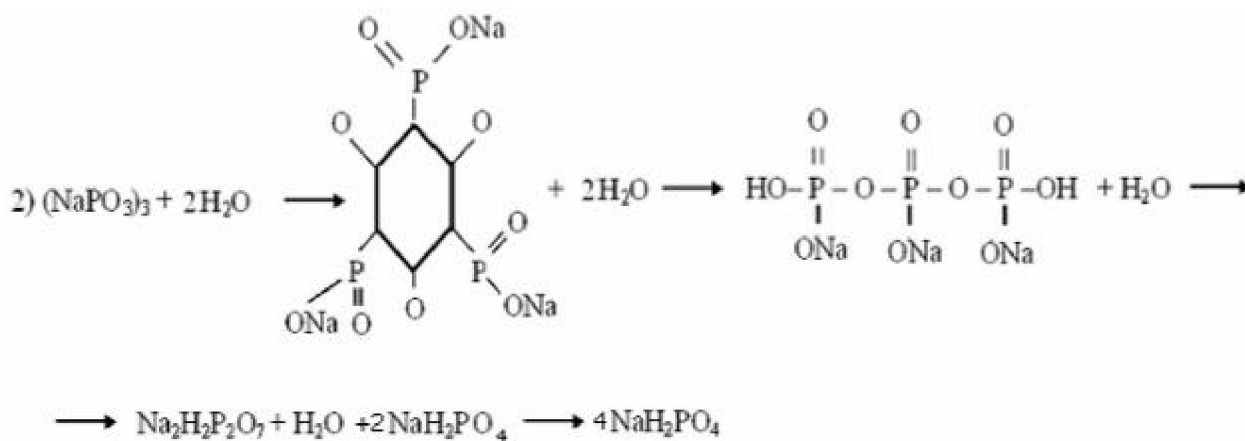
Түзілген (NaPO_3)_n қосылысы жүйенің келесі қатынастарында натрий дигидрофосфатының құрамындағы екі молекула ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) сумен гидролизге ұшырап сусыз NaH_2PO_4 -ке келесі сұлба бойынша айналады:





1 – P₂O₅-тің жалпы мөлшері, %;
 2 – цитрат ерітіндісіндегі P₂O₅ мөлшері;
 3 – 2% лимон қышқылы ерітіндісіндегі P₂O₅ мөлшері
1-сурет. P₂O₅ мөлшерінің серпентин : NaH₂PO₄·2H₂O қатынасына тәуелділігі

жүйесінің физикалық сипаттамалары мен



pH-тың мәндері келтірілді.

Бұл мәліметтерден тұздың мөлшері көбейген сайын жүйенің pH-ы әлсіз сілтілік орта көрсетіп жоғарылайтынын, ал ылғалдылығы төмендейтінін көреміз. Бірақ жүйенің барлық қатынастарында ылғалдылықтың мәні МемСТ-пен салыстырғанда жоғарырақ. Бұл жағдайды тұз құрамындағы екі молекула судың әсерімен түсіндіруге болады.

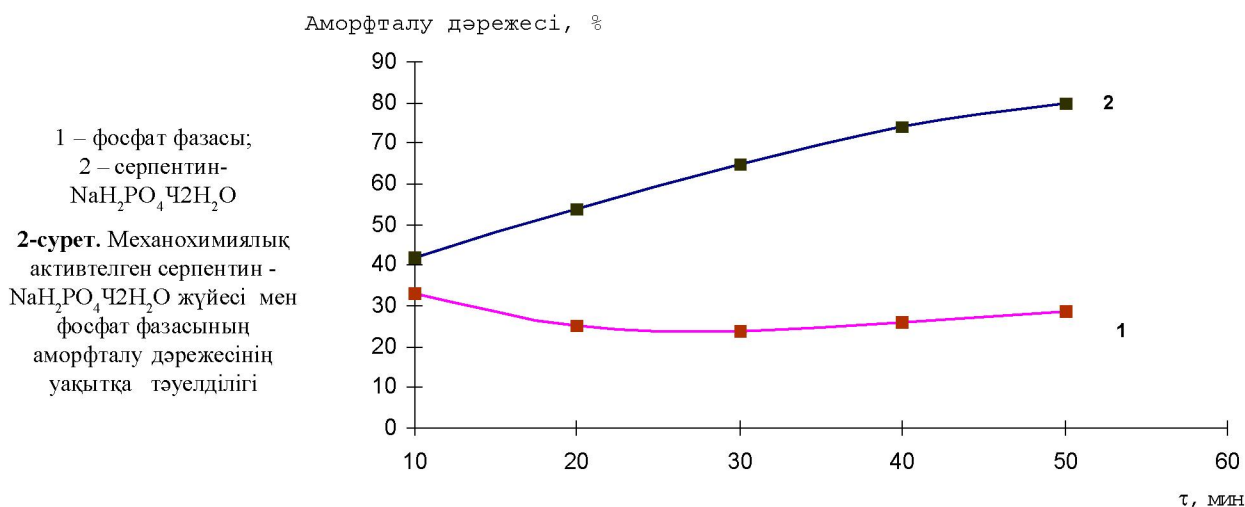
Ал, жүйедегі түйіршіктердің мөлшері МемСТ-қа жақын, яғни 80-86% пайыздық аралығында анықталды.

Ал 1-суреттен серпентин мен NaH₂PO₄·2H₂O-ның 1:2,5 массалық қатынасы тиімді жағдай екенін көреміз, оның себебі магний тотығының мөлшері басқа қатынастарына қарағанда жоғары, ал P₂O₅-тің пайыздық мөлшерінің аз ғана өзгерісін көруге болады, әрі МемСТ-қа жуық (MgO_{жалпы} – 28,0%; MgO_{цитр.ер.} – 7,0%, ал P₂O₅_{шмм.к.ер} – 20%, ал МемСТ бойынша P₂O₅_{шмм.к.ер} – 19%).

2-суретте серпентин-NaH₂PO₄·2H₂O жүйесінің активтеу кезіндегі аморфталу дәрежесінің активтеу

2-кесте. NaH₂PO₄·2H₂O тұзымен механохимиялық өңделген серпентиннің физикалық сипаттамалары және pH мәндері

| Серпентин: NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O | pH | Ылғалдылығы | | Түйіршік (өлшемі 1-4 мм), % | |
|---|------|---------------|------------------|-----------------------------|-------|
| | | тәжі-рибе-лік | МемСТ | тәжі-рибе-лік | МемСТ |
| 1:1 | 7,23 | 8,65 | 3,5-тен көп емес | 80 | 85 |
| 1:1,25 | 7,21 | 8,05 | 3,5-тен көп емес | 85 | 85 |
| 1:1,5 | 7,65 | 7,3 | 3,5-тен көп емес | 83,4 | 85 |
| 1:2,5 | 7,74 | 5,4 | 3,5-тен көп емес | 86 | 85 |



уақытына тәуелділігі көрсетілген және салыстыру үшін фосфатты фазаның да аморфталуының уақытқа тәуелділігі келтірілді.

Бұл мәліметтерден фосфаттық фазаның аморфталу дәрежесі (2-сурет, 1-қисық) серпентин - $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесіне (2-қисық) қарағанда төмен болатынын және алғашқы 20 минутта фосфаттық фаза аморфталмай, керісінше кристалданып отырып көреміз.

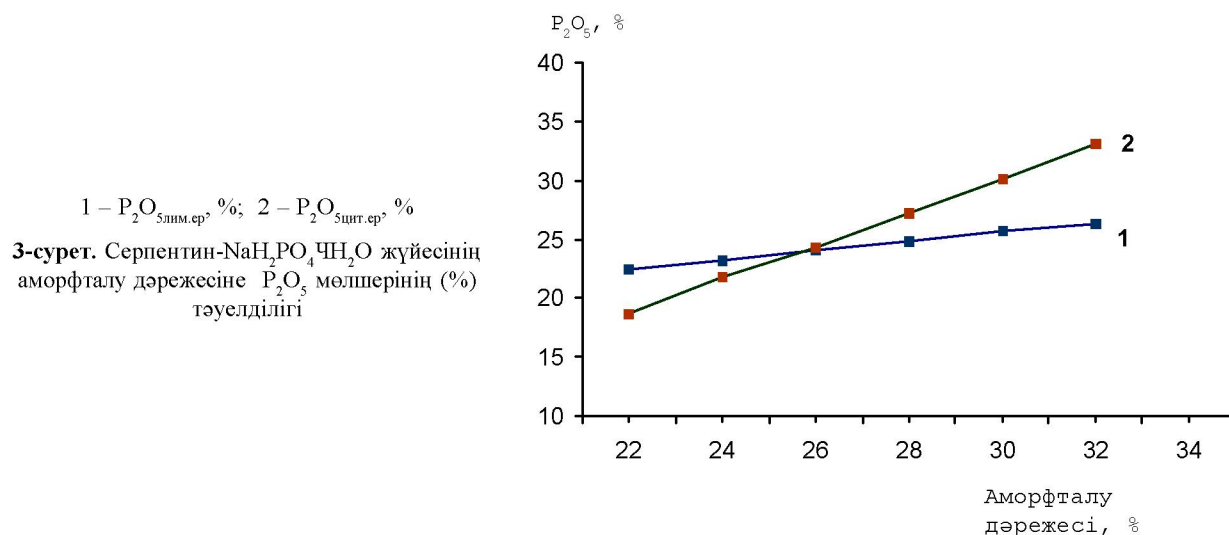
Жүйенің және фосфаттық фазаның аморфталу дәрежесі активтеудің 45-50 минутында ең үлкен мәндеріне жетіп, одан әрі өзгермейді деуге болады. Осы уақыттың ішінде фазалар тұтасымен аморфталады. Серпентин - $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің аморфталуының жоғары болуы серпентин құрамындағы кварц фазасының (SiO_2) әсері болуы мүмкін.

3-суретте серпентин- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің фосфатты формасының (P_2O_5) сіңірімділік мөлшері мен аморфталу дәрежесі арасындағы сызықты

тәуелділік көрсетілген.

Бұл тәуелділіктен аморфталу дәрежесінің өсуімен P_2O_5 -тің лимон ерітіндісіндегі пайыздық мөлшері ($\text{P}_2\text{O}_{5\text{цит.ер}}$ үшін бұрыштық коэффициент $k=1,4$) лимон қышқылындағы мөлшеріне ($\text{P}_2\text{O}_{5\text{лим.ер}}$, $k=0,33$) қарағанда тезірек өсетінін көреміз. Аморфталу дәрежесінің аз мөлшерінде (25-26%-ға дейін) P_2O_5 -тің лимон қышқылындағы мөлшерінің жоғары болуын оның лимон қышқылында еруі кристалдардың аморфталу дәрежесіне емес олардың беттеріндегі ақауларға (активті орталықтарға) байланысты болатындығымен түсіндіруге болады.

Активтелген серпентин- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің ИҚ-спектрлері зерттелінді. Спектрлерден қосылыстардағы (P-OH)-тобының деформациялық тербелісі $769,6\text{ см}^{-1}$ және $816,0\text{ см}^{-1}$ жиіліктерде, $\text{PO}_2(\text{H}_2)$ -тобының асимметриялық валенттік тербелісі $956,9\text{ см}^{-1}$ жиілікте, O_2PO_2 -тобының деформация-



лық тербелісі 434,5; 505,1; 551,7 см⁻¹ жиіліктердегі жолақтар түрінде болатыны көрінеді. Ал, 3206,3; 3110,6 см⁻¹ жұтылу жиіліктері ОН-тобының бар екендігін көрсетеді.

3-кесте. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тұзымен механохимиялық активтелген серпентиннің ИҚ-спектріндегі тербеліс жиіліктері

| Серпентин: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Тербеліс сипаттамалары H_2PO_4^- | Тербеліс жиіліктері, cm^{-1} | |
|---|---|---------------------------------------|--------------|
| | | әдебиет [3] | тәжірибе |
| 1:1 | n (ОН) | 770, 820 769,6; 816,0 | |
| | n (ОН) | 3200к | 3206,3 |
| 1:1,25 | n (ОН) | 3200к | 3110,6 |
| 1:1,5 | $n_{\text{ас}} (\text{PO}_2(\text{H}_2))$ | 957 | 956,9 |
| | n (O_2PO_2) | 436 | 434,5 |
| 1:2,5 | n (O_2PO_2) | 500,548 | 505,1; 551,7 |
| | $n_{\text{ас}} (\text{PO}_2)$ | 1136 | 1138,4 |

Сөйтіп, жұмыста зерттелген серпентин-қышқылдық тұз жүйесін механохимиялық активтеу әдісімен түрлендіріп қайта өңдеудің нәтижесінде тыңайтқыштық қасиеті бар өнім алынумен қатар оның экономикалық та, экологиялық та маңызы бар:

1) сапасы төмен, қиын байытылатын Шилісай және Қаратау фосфориттерімен қатар Донской кен байыту, Жетіқара комбинаты қалдықтары және Хромтау серпентинін әрі арзан, әрі қарапайым механохимиялық әдіспен қайта өңдеу арқылы фосфат шикізаттарын үнемдеуге болады;

2) аталған шикізаттарды қышқылдық тұздар қатысында активтеп қайта өңдеу арқылы фосфор тыңайтқыштарын алудың қышқылсыз технологиясын дамытуға болады;

3) экологиялық проблемалар шешіледі, яғни заттарда жиналатын құрамында фосфор, магний, кремний бар көп тонналы қалдықтарды қайта өңдеу арқылы қалдықсыз өнім алу технологиясы іс жүзіне асады.

ӘДЕБИЕТ

1. *Занин Ю.Н.* Петрография фосфоритов. Российская Академия наук Сибирское отделение. Труды института геологии и геофизики. №813, ВО «Наука» Новосибирск, 1992. 188 с.

2. *Куанышева Г.С., Далабаева Н.С., Балғышева Б.Д., Кетегенов Т.А.* Механохимическое воздействие на состав Казахстанских фосфоритов в присутствии гидросульфатов и дигидрофосфатов // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №5. С. 74-80.

3. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1996. 412 с.

Резюме

Приведены результаты исследования механохимической активации силикатов магния в присутствии $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методами РФА и ИКС изучен фазовый состав в системе серпентин- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определены содержания усвояемых форм P_2O_5 в зависимости от соотношения компонентов.

Summary

The results of investigation of mechanochemical activation of magnesium silicates in the presence of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are presented. The phase composition in the system serpentine- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been studied by the methods of X-ray phase analysis and IRS. The contents of in taken forms of P_2O_5 depending on the ratio of components have been determined.

Поступила 25.12.07г.