

ҚЫШҚЫЛДЫҚ ТҮЗДАРМЕН МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕП ТҮРЛЕНДІРУ КЕЗІНДЕГІ ФОСФОРИТТЕРДІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІКТЕРІНІҢ ӨЗГЕРУІ

Әдебиеттерде [1, 2] апатиттерді ұсату арқылы тұңайтқыштардың қарапайым түрлерін өндіру халық шаруашылығына тиімді болатыны белгілі, сонымен қатар тұңайтқыш ретінде «шикі» фосфаттарды қолдану немесе оларды механохимиялық активтеу арқылы қайта өндеду жұмыстары да жүргізілген.

Химиялық ыдырау мен механикалық активтеуді бірге жүргізу арқылы ерігіштігі жоғары, әсерлері көпкө дейін сакталатын фосфор тұңайтқыштарын алуға болады.

Сапасы төмен, киын байытылатын фосфориттер және олардың құрамында кездесетін силикаттар өндіріс қалдықтарының құрамында болатындықтан оларды қышқылдық түздармен механохимиялық активтеу экономикалық жағынан тиімді әдіс болуымен қатар, экологиялық проблемаларды да шешеді. Зауыттарда жиналып қалған ауаны, суды ластайтын өндіріс қалдықтарын тиімді әдістермен қайта өндеп, олардан түрлі пайдалы (тұңайтқыштық, сорбциялық т.б.) қасиеттері бар бейорганикалық заттар алуға болады.

Табиғи фосфаттарды қышқылдық түздармен механохимиялық активтеу нәтижесінде алынған P_2O_5 -тің салыстырмалы мөлшері (%) активтелмеген фосфаттарға қарағанда 1,5-2 еседей жоғары болатындығы анықталды [3].

Активтелген фосфориттердегі мәліметтер бойынша P_2O_5 -тің сінірімділігі Шилісай фосфориті үшін лимон қышқылы ерітіндісіне қарағанда цитрат ерітіндісінде жоғарырақ болатыны, ал Қаратау фосфориті үшін керісінше болатындығы көрсетілді. Оның себебі активтелген фосфат минералдарының цитрат ерітіндісіндегі ерігіштігі минералдың беттік құрылымындағы ақауларға, ал лимон қышқылындағы ерігіштігі беттік ауданың (меншікті беттін) шамасына байланысты болатыны әдебиеттен белгілі [4].

Механохимиялық активтеу процесінде қатты минералдар тез аморфталады, ал тығыздығы аз жұмсақ минералдардың аморфталуы аз болады.

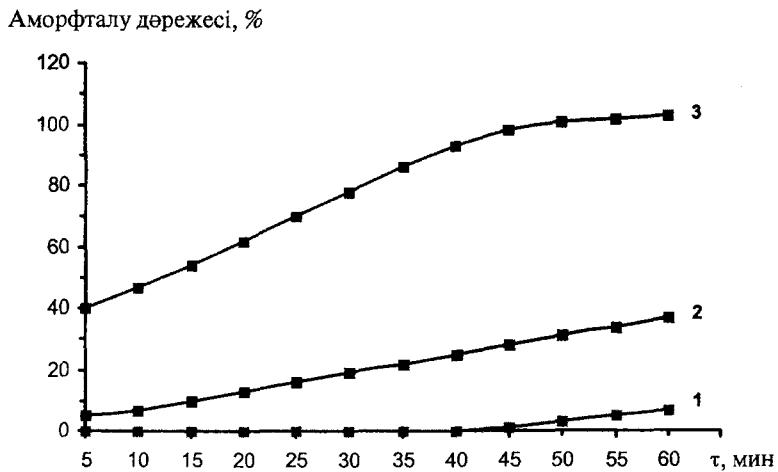
Соған байланысты, активтеу кезінде болатын беттік өзгерістерді, фазалық өзгерістерді зерттеу мақсатында фосфориттерге рентгенофазалық анализдер (РФА) жүргізілді.

$NaHSO_4$ тұзымен механохимиялық активтелген Шилісай фосфориті үшін компоненттерінің 10:1 қатынасында, активтеу үзактығы 45 минутта алынған үлгілердің рентгенофазалық анализінің нәтижелері бойынша есептелген фосфорит фазаларының аморфталу дәрежесінің уақытқа (t) тәуелділігі 1-суретте берілген.

Механохимиялық активтеу кезінде орын алmasатын фазалық өзгерістер аморфталу дәрежесі

Фазалар: 1 – кварц,
2 – фосфатты, 3 – сульфатты фазалар

1-сурет. Механикалық активтеу процесінде Шилісай фосфоритіндегі фазалардың аморфталу дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



(A_m) бойынша сипатталатыны белгілі, ол Т. С. Юсупов ұсынған формуламен есептелді [5]:

$$A_m = 100 - K, K = \frac{I_{MHA}}{I_{B,3}} \cdot 100,$$

мұндағы K – үлгінің кристалдығы; I_{MHA} – механохимиялық активтелген үлгінің интенсивтілігі (қарқындылығы); $I_{B,3}$ – бастапқы заттың қарқындылығы.

Үлгі мен бастапқы заттың қарқындылықтары дифрактограммалардың негізгі шындары бойынша бірдей жағдайда алынды.

Алынған мәліметтерден (1-сурет) кварц фазасы үшін $A_m = 8\%$, фосфат фазасы үшін $A_m = 35\%$, ал сульфат фазасы үшін $A_m = 100\%$ екенін көреміз. Демек, фосфаттық минералдың құрамында кездесетін қоспалардың уақытқа байланысты аморфталуы мына қатармен өсетіні белгілі болды: кварц < фосфат < сульфат фазалары, бұл қатардан фазалардың аморфталуы олардың қатылығына, құрылымына байланысты болатынын көреміз.

2-суретте NaH_2PO_4 тұзымен механохимиялық активтелген Қаратау және Шилісай фосфориттерінің уақытқа байланысты аморфталу дәре-

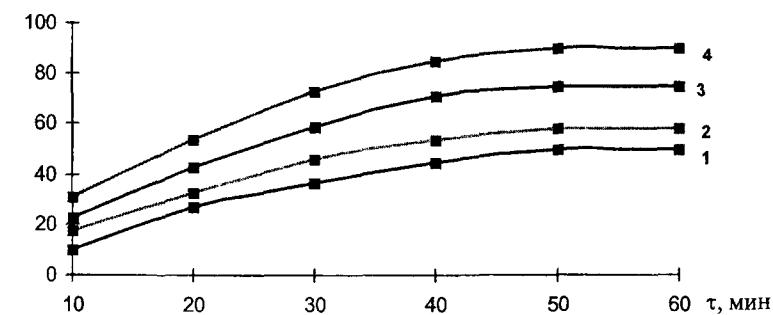
желері келтіріліп, олар механохимиялық активтелген фосфориттермен салыстырылды. Бұдан механохимиялық активтелген фосфориттер жоғары дәрежеде аморфталатынын көреміз (2-сурет, 3, 4 қисықтар). Және Шилісай фосфоритінде кварц фазасы көбірек болатындықтан оның аморфталуы Қаратау фосфоритіне қарағанда жоғарылау, оның себебі минералдың құрамында кварцтың болуы заттардың агрегацияға ұшырауына кедерігі жасайды, яғни минералдың аморфталу дәрежесін өсіреді.

Жалпы алғанда, фосфаттардың ерігіштігіне меншікті беттерінің өсері аз болатыны белгілі [4].

Механохимиялық активтелген фосфориттердің аморфталу дәрежелері мен олардың ерігіштігі арасындағы байланысты қарастыру үшін активтелген фосфориттердегі P_2O_5 -тің салыстырмалы (%) аморфталу дәрежесіне байланысы 3- және 4-суреттерде көрсетілді. Бұл суреттерден 2% лимон қышқылы мен цитрат ерітінділерінде еріген P_2O_5 -тің ерігіштігі фосфориттердің аморфталу дәрежесінің өсуімен алғашында өсіп, содан соң кемітінің көреміз.

Механохимиялық активтеу кезінде фосфориттердің аморфталу дәрежесі мен фосфаттық

Аморфталу дәрежесі, %

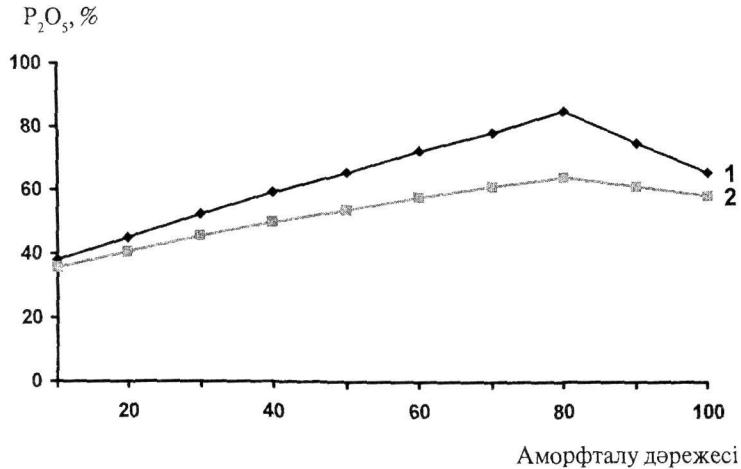


2-сурет. Зерттелген фосфориттердің аморфталу дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

формасынын (P_2O_5) лимон қышқылы және цитрат ерітінділеріндегі мөлшерлерінің арасындағы байланыс түзу сызықты тендеумен сипатталатыны белгілі [6]:

$$y = kx + b,$$

мұндағы y – P_2O_5 -тің пайыздық мөлшері, %; x – аморфталу дәрежесінің мөлшері (%); k – бұрыштық коэффициент; b – P_2O_5 -тің бастапқы мөлшері (%).

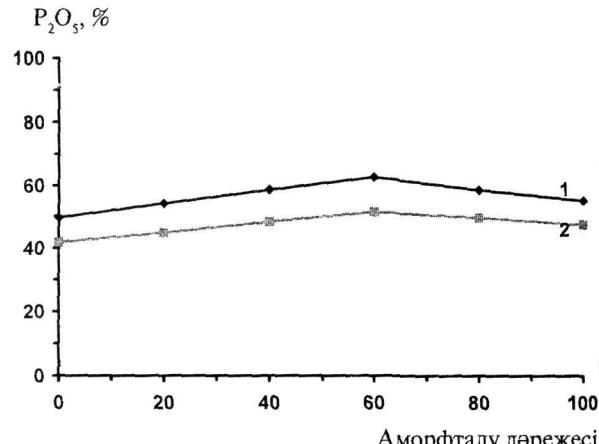


1 – P_2O_5 -тің 2% лимон қышқылындағы сінірімділік дәрежесі; 2 – P_2O_5 -тің цитрат ерітіндісіндегі сінірімділік дәрежесі

3-сурет. Механохимиялық активителген Шилісай фосфоритінің аморфталу дәрежесіне P_2O_5 -тің сінірімділік мөлшерінің тәуелділігі

1 – P_2O_5 -тің 2% лимон қышқылындағы сінірімділік дәрежесі; 2 – P_2O_5 -тің цитрат ерітіндісіндегі сінірімділік дәрежесі

4-сурет. Механохимиялық активителген Қаратай фосфоритінің аморфталу дәрежесіне P_2O_5 -тің сінірімділік мөлшерінің тәуелділігі



өсуі өте баяу ($k=0,25$). Бұл құбылысты кварц фазасының Қаратай фосфоритінің құрамында Шилісайға қарағанда аздау болатынымен және әдебиетте берілгендей [5], когерентті шашырауымен, микроауытқумен байланысты.

Фосфорит құрамындағы кварцтың механохимиялық активтеуден кейін аморфты немесе полимерлі күйге ауысуы, H_2O буынын қатысуына байланысты, оны ИК-спектрдегі 460, 785, 1070 cm^{-1} жиіліктерден және РФА-ның штрихдиаграммаларындағы $d = 0,423; 0,330; 0,249 \text{ нм}$ максимумдерде кварц фазалары сакталады [7].

Шилісай фосфоритіндегі аморфталу дәрежесінің P_2O_5 -тің лимон қышқылындағы пайыздық мөлшері бастапқы мөлшерінен аморфталудың 80%-ына дейін 36% ($k=0,71$), цитрат ерітіндегі пайыздық мөлшері 18% ($k=0,33$) өседі (3-сурет). Содан кейінгі төмендеуін минерал бетіндегі активті орталықтар өнімдермен толық жабылып процестің тоқталуымен түсіндіруге болады. Қаратай фосфориттері үшін (4-сурет) P_2O_5 мөлшерінің

Апатиттің құрамындағы кварц апатитпен бірге активителгендеге тез аморфталады, керісінше, кварц апатит қатысында баяу аморфталады. Оның себебін апатиттегі және SiO_2 минералындағы химиялық байланыстардың табиғатымен түсіндіруге болады. Апатитте кальций мен оттек арасындағы иондық байланыстардың дәрежесі ~ 80% (байланыс саны $BC=2$) және олар тез рекомбинацияға (қайта топтасуға) бейім екендігі, ал $Si-O$ байланысының иондық дәрежесі ~ 50% (байланыс саны $BC=3$) екендігі химиялық байланыстар теориясынан және ол туралы әдебиеттен белгілі [8].

Сөйтіп, фосфориттер – қышкыл тұздар жүйелерін физика-химиялық зерттеу нәтижелерінен фосфор кендерін қышкылдық тұздармен механохимиялық активтеп түрлендірген кездеңі химиялық процестер фосфор минералдарының беттік қабатының кристалдық торлары бұзылып, түрлі ақаулар пайда болуы өсерінен жүретіндігін көреміз.

ӘДЕБИЕТ

1. Бацуев А.А., Кузнецов В.А., Улыбина Т.И., Житов В.В. Механическая активация минеральных апатитов перспективное направление удобрений для сельского хозяйства Прибайкалия. М., 1985. С. 36-39.

2. Чумаченко И.Н. Использование сырых фосфатов в земледелии // Химия в сельском хозяйстве. 1986. №2. С. 20-22.

3. Балгышева Б.Д. Влияние механохимической активации на состав и свойства фосфорных руд и получение удобрений на их основе // Доклад НАН РК. 2006. №5. С. 69-72.

4. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму // Г. Хайнеке, Р. Паудерт, Х. Харенц и др. // Журн. прикл. химии. 1977. №5. С. 969-974.

5. Юсупов Т.С., Кривопутская Л.И., Кириллова Е.А. О взаимосвязи структурных изменений и растворимости

механически активированных минералов на примере кассiterита // Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975. С. 337-345.

6. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск, 2002. С. 12-102.

7. Куанышева Г.С., Дарабаева Н.С., Балгышева Б.Д., Кетегенов Т.А. Механохимическое воздействие на состав Казахстанских фосфоритов в присутствии гидросульфатов и дигидрофосфатов // Известия НАН РК. Серия химическая. 2005. №5. С. 74-80.

8. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 249 с.

Резюме

Изучено взаимное влияние минералов в процессе механохимической активации фосфоритов в присутствии кислых солей.

Summary

Inter effect of minerals in the process of mechanochemical activation of phosphorites in the presence of acidic salts has been studied.

ӘОЖ 661.632.549.753 1

Поступила 4.01.08г.