УДК 661.632:549.753.1

Б. Д. БАЛГЫШЕВА

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ФОСФОРНЫХ РУД И ПОЛУЧЕНИЕ УДОБРЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Определены условия механохимической активации фосфорных руд. Проведена кислотно-термическая обработка модифицированного (активированного) фосфорита в области температур 150–250 °С. На основании полученных результатов установлено, что при разработанных условиях можно получить удобрение с универсальной усвояемостью.

В сложившейся ситуации необходим поиск безотходных, экологически чистых методов переработки природных фосфоритов. Одним из таких методов является механохимическая активация фосфатных руд с целью получения готового удобрения[1].

В настоящем сообщении изучается влияние механохимической активации на состав и свойства фосфоритов с последующим переделом на фосфорные удобрения.

Полученные образцы после механохимической обработки были исследованы методами РФА, ИКС и химическими методами анализа [2]. Усвояемые формы P_2O_5 в цитрате аммония и 2% растворе лимонной кислоты определялись в виде относительной величины степени перехода P_2O_5 путем определения нерастворимого остатка согласно стандартной методики, принятой в химии и технологии фосфорных удобрении [3]. Приводим данные, полученные при исследовании чилисайских руд.

Из рис. 1 следует, что оптимальной продолжительностью опыта является 45 мин, при котором содержание в цитратно-растворимой (ц.р)

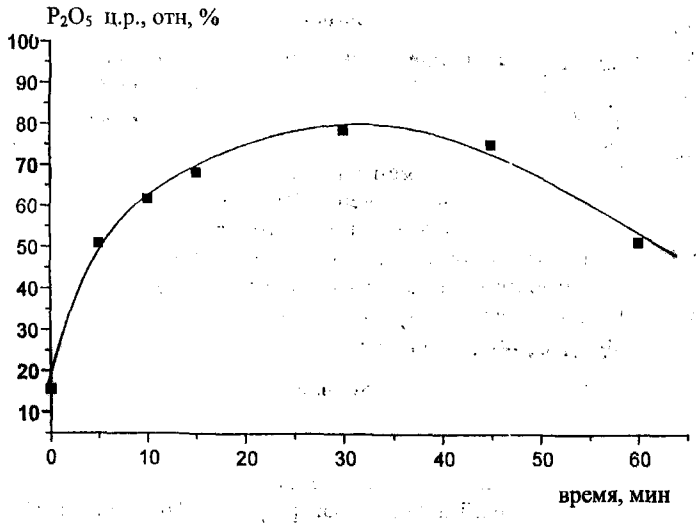

Рис. 1. Содержание P_2O_5 в цитрате аммония в зависимости от времени (фосфорит-NaH_2PO_4) обработки

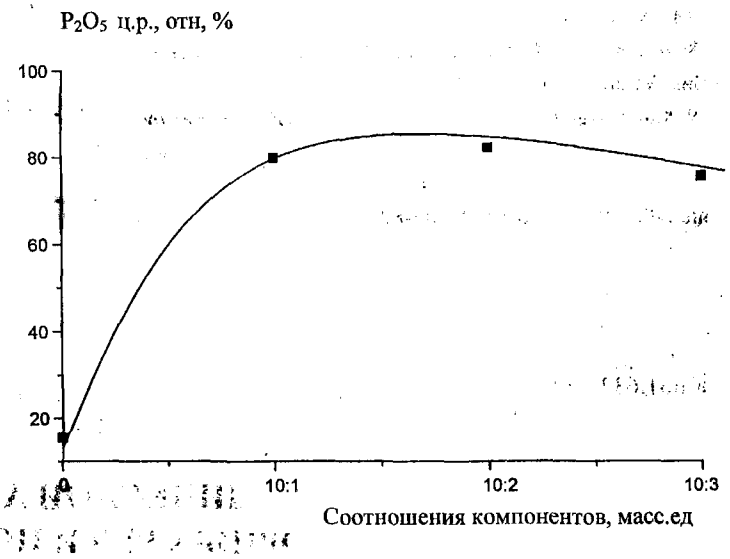

Рис. 2. Содержание в цитрате аммония P_2O_5 в зависимости от соотношения фосфорит: NaH_2PO_4

P_2O_5 максимальное (78%), в то время как содержание лимонно-растворимой (л.р) P_2O_5 достигает 76% при τ=60 мин.

На рис. 2 представлена характеристика образцов в зависимости от соотношения реагентов. Из рис. 2 следует, что при соотношении 10:2, 10:1 получаются образцы с удовлетворительными физическими и химическими свойствами, т.е. с высоким содержанием в цитрате аммония 80% P_2O_5 и 2% растворе лимонной кислоты 76% P_2O_5 с хорошей сыпучестью, негигроскопические вещества.

Оптимальными условиями получения образцов после механохимической активации с высоким содержанием усвояемых форм (ц.р и л.р) P_2O_5 является соотношение фосфорит : кислая соль = = 10:2 и 10:1 (мас.ед.) при продолжительности обработки 45 мин независимо от природы кислых солей.

С целью получения эффективных удобрений из активированных фосфоритов была проведена кислотно-термическая обработка.

Предварительно проведена качественная оценка термодинамических функций химических реакций для известных фосфорных минералов. Для этого методом II сравнительного расчета Карапетьянца [4] проведены термодинамические расчеты в системе фосфорит – кислая соль (табл. 1).

Анализ табл. 1 показывает, что происходит постепенное уменьшение отрицательного значения $\Delta G_{х.р.}$ в системе фосфорный минерал – дигидрофосфат натрия, т.е. растворение фосфатов при переходе от штаффелита к фторапатиту обеспечивает термодинамическую вероятность эффективного протекания реакции.

На основании расчетных значений термодинамических характеристик составлен ряд по уменьшению реакционной способности часто

Таблица 1. **Термодинамические расчеты химических реакций**

Химическая реакция	$-\Delta H^{\circ}_{х.р.298}$, кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{х.р.298}$, Дж/моль·К	$-\Delta G^{\circ}_{х.р.298}$, кДж/моль
$Ca_5(PO_4)_3F + NaH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + Ca_4NaH(PO_4)_3F$ фторапатит	11501,47	426,58	138622,31
$Ca_5(PO_4)_{2,8}(CO_3)_{0,7}F + NaH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + Ca_4NaH(PO_4)_{2,8}(CO_3)_{0,7}F$ фторкарбонатапатит	11335,97	486,42	156290,62
$Ca[[2Ca_3(PO_4)_2]CaCO_3]F_2 + NaH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + Ca_7Na(PO_4)_4(OH)F_2 + CO_2\uparrow$ курскит	17356,87	825,45	263340,97
$Ca_5(PO_4)_3(OH) + NaH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + Ca_4NaH(PO_4)_3 + H_2O$ гидроксидапатит	16136,13	854,93	270905,23
$Ca[3Ca_3(PO_4)_2]CO_3 + NaH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + Ca_9Na(PO_4)_6(OH) + CO_2\uparrow$ подолит	22565,13	1024,41	327839,31
$Ca[[3Ca_3(PO_4)_2]CaCO_3]F_2 + NaH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + Ca_{10}Na(PO_4)_6(OH)F_2 + CO_2\uparrow$ штаффелит	25397,35	1308,63	415369,09

встречающихся в природе фосфатных минералов:

фторапатит < фторкарбонатапатит < курскит< < гидроксидапатит < подолит < штаффелит.

Далее получены удобрения из модифицированного фосфорита известным методом путем обработки при температурах T = 150, 200, 250 °C фосфорной кислотой.

Определены усвояемые формы P_2O_5, данные о которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Характеристика фосфорных удобрений**

T нагрева печи, °C	$P_2O_{5\,отн}\% = \frac{\%усвP_2O_5}{общ} \cdot 100\%$			
	общая	водно-растворимая (в.р.)	цитратно-растворимая (ц.р.)	лимонно-растворимая (л.р.)
150	93,8	87,2	53,4	47,6
200	91,8	84,4	50,6	45,4
250	87,2	72,2	49,0	44,6

Из данных табл. 2 следует, что содержание ц.р., л.р., P_2O_5 намного ниже, чем в исходном модифицированном фосфорите (78%. ц.р.P_2O_5, 76% л.р. P_2O_5) а содержание водно-растворимый формы P_2O_5 высокое (от 72–87% в P_2O_5).

Отсюда следует, что из активированного фосфорита в механохимических условиях можно получить удобрение с универсальной усвояемостью P_2O_5 (в водной, цитратной, лимонно-растворимой формах).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Чайкина М.В.* Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск, 2002. 13 с.

2. *Куанышева Г.С., Далабаева Н.С., Балгышева Б.Д., Кетегенов Т.А.* Механические воздействие на состав чилисайского фосфорита в присутствии гидросульфатов и дигидрофосфатов // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №2. С. 88-94.

3. *Қуанышева Г.С., Макашева Г.Р., Балғышева Б.Д., Рысқалиева Р.Г.* Фосфор тыңайтқыштарының химиясы арнаулы курсына арналған методикалық нұсқаулар, Алматы, 1995. 32 с.

4. *Карапетьянц М.Х.* Метод сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.

Резюме

Фосфор кендерін механика-химиялық белсендендіру жағдайлары анықталды. Модификацияланған (белсенденген) фосфориттерге 150–250 °C температураларында қышқылды-термиялық өңдеу жүргізілді. Алынған нәтижелер негізінде белсендендірілген фосфориттерден өмбебап, сінірімді тыңайтқыштар алуға болатыны анықталды.

Summary

Conditions of mechanochemical activation of phosphoric raw materials were determinated. Acid – thermal processing of modified (activated) phosphorite *150–250 °C is carried out.* On the basis of the obtained results it is stated that under these conditions (fertilizers) with universal assimilativity may be produced.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Поступила 2.08.06г.