

УДК 631.82.85

Г.М. НИСАНБАЕВА, В.И. КАПРАЛОВА, Ш.Н. КУБЕКОВА, Ж.А. АЛЫБАЕВ

МЕХАНИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ОРГАНИКАЛЫҚ ФОСФАТТЫҚ ТЫҢАЙТҚЫШТАРЫ АЛУ ҮРДІСІНЕ ОРТОФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ӘСЕРІ

Ортофосфор қышқылы ерітінділерінің қатысында Қаратай фосфориті мен Қазақстанның құс шаруашылығы қалдығының қоспасын механикалық химиялық активтендіру үрдісі зерттелді. Фосфор қышқылының қосылуы фосфат пен кальцийдің арасындағы байланыстың гидролитикалық ыдырауына мүмкіндік беретіндігі және МХА өнімдерінің фторсыздануымен қатар бастапқы фосфориттің құрылымының терен өзгерісіне алып келуі және ерітіндіде P_2O_5 -тің өсімдіктермен сінірлелітін түрі пайда болуы көрсетілген.

Әлемдегі өндірілетін фосфатты шикізаттың негізгі бөлігі минералдық тыңайтқыштарды алуға (80%-ға жуығы), 12% жуғыш заттар алу үшін, 5% жем фосфатын алу үшін және 3% арнайы бағыттағы фосфаттар: тағамдық қоспалар, металдарды өндеуде пайдаланатын заттар және т.б. алу үшін қолданылады /1/. Бұл кезде фосфорлы және комплексті минералды тыңайтқыштардың басым бөлігі фосфатты шикізатты құқырт қышқылымен ыдырату нәтижесінде алынған негізгі жартылай өнім ретінде экстракциялық фосфор қышқылын өндеуден алады және қалдық түрінде фосфогипс түзіледі. Онымен бірге P_2O_5 жоғалады және фосфатты зауыттар орналаскан аймактардың экологиялық жағдайына кері әсерін тигізеді /2/.

Қазіргі кезде Қазақстандағы фосфориттердің құрамындағы негізгі заттың азаюы және оны белгілі әдістер бойынша тыңайтқыштарға өндеу кезінде өнімге қарағанда қалдықтардың көп жинаялы экологиялық жағдайды едәуір нашарлата- ды, сонымен қатар концентрлі шикізатқа қарағанда P_2O_5 шығынының көбеюіне әкеліп соқтырады /1/.

Осы түрғыдан тәменгі сапалы фосфатты шикізатты шикізаттық базаға айналдыруға және қалдықтың болмауына мүмкіндік жасайтын фосфатты шикізатты өндеудің қышқылсыз әдісін зерттеу өзекті мәселе болып табылады. Бұл жерде ішкі және сыртқы нарықты тыңайтқыштармен қамтамасыздандыру мәселесін шешуге және экологиялық жағдайды жақсартуға мүмкіндік беретін механикалық-химиялық әдіс ерекше орын алады. Осы әдістер, сонымен қатар, қышқылдық реагенттерді қолданудан бас тартуға және өндіріс кезінде шығындардың азаюына мүмкіндік береді.

Механохимиялық әдістердің ең көп тарағаны қатты фазаны диспергирлеу немесе үнтактау

жолмен механикалық активтендіру (химиялық активтігін арттыру) болып табылады /3-4/.

Алғаш рет фосфатты шикізатты (апатитті) механикалық активтендіру Германияда зерттелген /5/. Онда дірілді зертханалық дірменде бей-органикалық тұздардың қоспасының қатысында апатит бөлшектерінің өлшемі 100 мкм-ден 2мкм-ге дейін ұсақтау кезінде сінірлілігі жоғары тыңайтқыш алуға болатындығы көрсетілген.

Болдыревтың қызыметкерлерімен жасаған жұмыстарында /6-9/ жоғары қарқынды планетарлы дірменде фосфатты кенді бірнеше минут аралығында активтендіру кезінде, фосфатты заттың оңай еритін түрге 75-85%-ға дейін өтуіне кол жеткізді. Бұдан кейін Сібірдің және Қызыл Шығыстың әртүрлі топырақтарына жасалынған агротехникалық бақылаулар нәтижесінде активтендірілген кендердің тыңайтқыштық әсері жоғары екендігі айқындалды.

Жоғарыда көрсетілген барлық жұмыстарда активтендіру «күрғак» тәсілмен жүргізілген, яғни сұйық фазаның қатысыныз. Бұл кезде, активтендіру уақытын көбейткен сайын лимондықтың қылдық сорып алынған ерітіндіде Ca/P қатынасы тәмендеді және «күрғак» активтендіру кезінде соңғы қосылыс ретінде қарастырылған үшкальцийфосфаттың осы шамадағы сәйкес мәніне жақындалды.

Фосфатты шикізатты (негізінен фосфатты компоненттердің айналуын зерттеуге ынғайлы таза шикізат ретінде Хибин кенорнындағы Кольский апатитті) екі фазалық жүйеде механикалық химиялық активтендіру «сулы» әдіс бойынша бағыттарда жұмыстар жасалған /10-11/. Олар анықтаған, яғни су дисперсті орта ретінде тек айырғыштық қасиет көрсетпейді, сонымен бірге активтендіру үрдісін жылдамдатады және кейір қажетсіз кері

**МХА өнімдерінің құрамындағы фтор және органикалықфосфаттық тыңайтқыштардағы
 P_2O_5 -тің сінірімділік түрінің ерітіндіге өту кинетикасы**

МХА өнімдеріндегі компоненттердің қатынасы			Өнімдердің құрамындағы фтор, масс.%	Фосфаттардың сінірімділік құрамы, салыс.%					
				суда ерігіш			лимонды ерігіш		
				Сынау уақыты, сағат					
Фосфорит	Ки	H_3PO_4		0,5	24	72	0,5	24	72
1,00	0	0	2,15	0,16	0,21	0,35	1,14	3,57	7,68
1,00	0,25	0	1,89	0,16	1,10	3,84	2,75	6,61	12,40
1,00	0,50	0	1,77	2,93	5,91	4,25	62,95	88,96	92,77
1,00	0,50	0,02	1,13	4,67	8,80	9,17	55,25	79,11	88,39
1,00	0,50	0,04	1,07	5,26	10,43	9,96	61,45	78,17	85,06

үрдістердің, мысалы: агрегация, агломерация, флоккуляцияның өтуіне кедергі жасайды.

Алғашқыда /12/ Қаратай фосфоритін құс шаруашылығы қалдықтарының қатысында механикалық химиялық активтендіру (МХА) кезінде органикалық компоненттің сүйік фазасына он өсеріп активтендіру үрдісінде шаңының ұшуын ғана тәмендетпейді, сонымен бірге P_2O_5 -тің лимонды ерігіштік үлесін арттырады.

Жұмыстың мақсаты – фосфорит-құс қызығынан механикалық химиялық активтендіру үрдісіне фосфор қышқылы ерітінділерінің өсерін зерттеу.

МХА-ді IKA A11 basic типті аналитикалық дірліді дірменде Қаратай фосфориті мен құс қызығын 10% фосфор қышқылы ерітіндісінің қатысында фосфорит: H_3PO_4 қатынасы 1,00:0,02 және 1,00:0,04 диспергирлеу арқылы жүргіздік.

МХА өнімінің элементтік құрамын электронды-зондық талдау арқылы JEOL-73 фирмасының рентгендік анализаторы бар электрондық микроскопты қолданып анықталынды. Ерітіндідегі P_2O_5 -тің сінірімділік түрін стандарттық әдістеме МЕСТ 20851.2-7 «Минералдық тыңайтқыштар. Фосфаттарды анықтау әдістері» бойынша анықталды.

Алынған нәтижелер кестеде көрсетілген.

Алынған нәтижелер бойынша фосфорит пен құс қызығынан механикалық химиялық активтендіру дайын өнімнің құрамындағы фторды азайтады. Органикалық компонентті 50 масс.%-ға көбейткенде өнімнің құрамындағы фторды 2,15 масс. %-дан 1,77 масс.%-ға дейін азайтады (кесте). 10%-дық фосфор қышқылынан косқанда, органикалықфосфаттық қоспаны МХА өнімдерінің компоненттердің қатынасы 1,00:0,50:0,04 болатын үлгі үшін фторсыздану дәрежесін 50%-ға жоғарылатады.

МХА өнімнің ерігіштігін және P_2O_5 -тің сініріштік түрінің ерітіндіге өту кинетикасын зерттеу нәтижесінде азғана фосфор қышқылының қатысында Қаратай фосфориті мен құс шаруашылығы қалдықтарының қоспасын МХА органикалық фосфаттық өнімдерінің ерігіштігі жоғарылайтынын көрсетті.

Бұл ретте ерітіндіде бос қышқыл мен P_2O_5 -тің цитратты еритін түрі болмайды, ал P_2O_5 -тің суда еритін түрінің мөлшері іс жүзінде 2 есеге ұлғаяды (кесте). Осылайша механикалық активтендірілген фосфоритті органикалық компонентсіз еріткенде ерітіндідегі P_2O_5 -тің суда және лимондық еритін түрлері 72 сағаттан кейін сәйкес түрде 0,35 пен 7,68 салыс.%-ды құрайды. Ал құрамында 50 масс.% құс шаруашылығы қалдығы бар органикалық-фосфаттық өнімді еріткенде ерітіндідегі P_2O_5 -тің суда және лимондық еритін түрлері ұлғаяды және сәйкес түрде 4,25 пен 92,77 салыс.%-ды құрайды. Құрамында ортофосфорлық қышқылдың 4 масс.%-ы бар МХА органикалық фосфаттық қоспа өнімдерін еріткенде ерітіндіде сәйкес түрде P_2O_5 -н 9,96 және 85,06 салыс.%-дың сулы және лимондық еру түрлері пайда болады.

Қорыта айтқанда, яғни Қаратай фосфорит-тің өнімдерінде Қазақстандағы құс шаруашылығы қалдықтарымен қоспасын механикалық химиялық активтендіру үрдісіне фосфор қышқылының қосылуы фосфат пен кальцийдің арасындағы байланыстың гидролитикалық ыдырауына мүмкіндік береді және бастапқы фосфорит құрылымының терен өзгерісіне алып келеді, осыдан МХА өнімдерінің фторсыздануы туындауды және ерітіндіде P_2O_5 -тің өсімдіктермен сінірілетін түрі пайда болады.

ӘДЕБІЕТ

1. Ангелова М.А. Динамика и прогноз мирового производства фосфатного сырья // Хим. пром. 1997. №3. 15-22 б.

2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1989.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 б.
4. Болдырев В.В. О некоторых проблемах механохимии неорганических твердых веществ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. № 7. С. 3-10.
5. Хейнике Г., Паудурт Р., Харенц Х. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 5. 969 с.
6. Колосов А.С., Болдырев В.В., Чайкина М.В. и др. Механическая активация фосфатных руд // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 7. Вып. 3. С. 24-28.
7. Болдырев В.В., Колосов А.С., Чайкина М.В., Аввакумов Е.Г. Механохимическая активация апатита и его растворимость // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 4. С. 52-56.
8. Чайкина М.В., Колосов А.С., Болдырев В.В. и др. Вопросы механохимии природных и синтетических апатитов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. №7. Вып. 3. С. 14-17.
9. Колосов А.С., Гордеева Г.Н. и др. Механическая активация фосфорных руд. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 7. Вып. 3. С. 24-28.
10. Кочетков С.П., Хрящев С.В. и др. Обесфторивание апатитов при мокром измельчении // ЖПХ. 1978. Т.51. № 12. С. 2661-2664.
11. Кочетков С.П., Зорихина З.А., Клевцов М.Г. и др. О превращениях фосфатов кальция в процессе вибромельчения в мокром режиме // ЖПХ. 1979. Т. 52. №12. С. 252-257.

12. Шагамбаев Д.Б., Капралова В.И., Жакитова Г.У. Новые азот-, фосфорсодержащие органоминеральные удобрения на основе фосфоритов Карагатау и отходов птицеводства / Сб. трудов III Междунар. научно-практич. конференции молодых ученых «ЖАС ФАЛЫМ–2009». Тараз, 2009. Т.16. С. 221-226.

Резюме

Исследован процесс механохимической активации смесей фосфоритов Карагатау с отходами птицеводства Казахстана в присутствии растворов ортофосфорной кислоты. Показано, что добавка кислоты способствует гидролитическому расщеплению связей между фосфатом и кальцием и приводит к более глубокой деструкции исходного фосфорита, сопровождаемой обесфториванием продуктов механохимической активации и появлением в растворе усвояемых растениями форм P_2O_5 .

Summary

The mechano-chemical activation process of phosphorite mixture of Karatau, which wastes a poultry-farming scraps of Kazakhstan in presents of orthophosphoric acid, was investigated. It is shown that acid addition assits to hydrolytic decomposition between phosphate and calcium. And brings to more deeper destruction of initial phosphate which accompanied by defluorination of mechano-chemical activation. As a result in a mixture P_2O_5 forms digestible by plants.

К.И. Сатбаев атындағы ҚазҰТУ
Алматы қ.

15.04.2010 түсмі