

УДК 631.85(574)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

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 механохимическая активация фосфоритов Каратау с добавкой разбавленных минеральных кислот и нефтяной серы, образующейся при очистке нефти месторождения Тенгиз, что позволит перевести производство на энергоресурсосберегающие технологии и утилизировать отход, образующийся в процессе сероочистки нефти. Выявлено, что в процессе диспергирования природные фосфориты Каратау претерпевают структурные превращения, которые углубляются под действием температуры и активирующих добавок – нефтяной серой и смесей слабоконцентрированных минеральных кислот. При этом под действием нефтяной серы и диспергирования в фосфорите появляется больше усвояемых фосфатов по сравнению с просто диспергированным фосфоритом. Введение добавок обуславливает увеличение усвояемых фосфатных форм в конечных продуктах за счет углубления нарушения структуры фосфоритов и возможности взаимодействия продуктов диспергирования при термообработке.

Ключевые слова: фосфориты Каратау, диспергирование, механохимическая активация, фосфорсодержащие удобрения, нефтяная сера

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH OF PROCESS OF DISPERGATING OF PHOSPHORITES OF KARATAU

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

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

Mechanochemical activation of phosphorites of Karatau with an additive of the diluted mineral acids and the oil sulfur which is formed at purification of oil of a field Tengiz is investigated, it will allow transfer production to power resource-saving technologies and to utilize the withdrawal which is formed in the course of oil desulphurization. It is revealed that in the course of dispersing natural phosphorites of Karatau undergo structural transformations which go deep under the influence of temperature and the activating additives – oil sulfur and mixes of low-concentrated mineral acids. Thus under the influence of oil sulfur and dispersing in phosphorite there is more assimilable phosphates in comparison with simply dispersed phosphorite. Introduction of additives causes increase the assimilable phosphatic forms in the final products due to deepening of damage of structure of phosphorites and possibility of interaction of products of dispersing at heat treatment.

Keywords: phosphorites of Karatau, dispersing, mechanochemical activation, phosphorus-containing fertilizers, oil sulfur

Одним из основных направлений технического прогресса в химической промышленности является разработка новых современных технологических процессов, обеспечивающих получение промышленной продукции с меньшими материальными, энергетическими и трудовыми затратами, а также экологически чистых удобрений и внедрения их в сельское хозяйство.

Несмотря на неисчерпаемые запасы фосфоритов месторождения Каратау, положение с обеспечением фосфорной промышленности фосфорсодержащим сырьем с высоким содержанием P_2O_5 остается довольно напряженным.

При производстве фосфорсодержащих удобрений для повышения реакционной способности фосфоритов требуются дополнительные количества кислотного реагента. В силу вышеизложенных особенностей сырья, получение ряда удобрений из них традиционными кислотными методами становится затруднительным или невозможным. В данное время в химической промышлен-

ности достигнут существенный прогресс в области исследований и промышленного освоения методов механической и механохимической активации. В этом отношении представляет значительный интерес разработка упрощенного технологического процесса получения фосфорных удобрений путем механической и механохимической активации фосфорных руд в измельчительных аппаратах.

Метод диспергирования нашел достаточно широкое применение в области переработки апатитовых руд. Механохимический способ обработки фосфатов включает введение небольших добавок в процессе измельчения.

Цель исследования

Целью настоящего исследования является физико-химическое исследование процесса диспергирования фосфорита Каратау в присутствии нефтяной серы, ее смеси с разбавленными минеральными кислотами.

Материалы и методы исследования

В работе были применены следующие методы исследования:

- 1) фотокolorиметрический метод;
- 2) рентгенофазовый анализ;
- 3) ИК-спектроскопический анализ.

В качестве исходных материалов при выполнении экспериментальных работ были использованы следующие реактивы и материалы: фосфориты месторождений Каратау с содержанием масс.%, P_2O_5 : 37,5; CaO: 1,2; MgO : 1,2; Fe_2O_3 : 1,3; Al_2O_3 : 4,0; CO_2 : 2,3; F: 20,8 н.о.; 6,8 п.п.

В качестве кислотного реагента была использована серная кислота с концентрацией 5 и 92%, фосфорная кислота 5, 13 и 54,5% по P_2O_5 и азотная кислота 5%.

В качестве добавки использована сера – отход процесса сероочистки нефтей Западного Казахстана. Диспергирование фосфатов проводилось на планетарной мельнице ПРМ-12 в интервале времени 5–15 минут. Анализ диспергированных материалов осуществлялся химическими и физико-химическими методами (ИКС, РФА).

Для оценки удобрительных качеств продуктов, полученных на основе фосфоритов и модифицирующих добавок путем их механической активации, определялось в них содержание общего P_2O_5 , а также усвояемой, водо-, лимонно- и солянорастворимой формы P_2O_5 .

Результаты исследования и их обсуждение

Метод механохимической активации фосфоритов Каратау вызывает практический и теоретический интерес. Механохимическую обработку фосфатной руды можно проводить с добавкой солей, в растворах кислот с добавками органических и неорганических соединений, которые выполняют роль катализатора [2–3].

В настоящее время в общем балансе веществ, загрязняющих окружающую среду, значительное место занимает сера, получаемая при очистке углеводородного сырья. На сегодняшний день наиболее перспективной, на наш взгляд, является утилизация нефтяной серы в крупнотоннажном производстве туков, так как в последние годы требования агрохимиков направлены на получение удобрений, в состав которых входят такие питательные компоненты, как фосфор, азот и сера.

Эффективным решением производства фосфорных удобрений, исходя из литературных и экспериментальных данных, является механохимическая активация фосфоритов с добавкой нефтяной серы, образующейся при очистке нефти месторождения Тенгиз, а также разбавленных минеральных кислот, что позволит перевести производство на энергоресурсосберегающие технологии и утилизировать отход, образующийся в процессе сероочистки нефтей.

Процесс диспергирования включает стадию механического деформирования (подвод энергии) и стадию релаксации (распределение) поглощенной энергии в объеме материала [1, 3–4].

Механохимическая обработка фосфоритов Каратау с добавкой активной нефтяной серы, играющей роль катализатора или инициатора процесса, делает возможным получение фосфорсодержащих удобрений с высокими удобрительными свойствами.

Основное назначение добавок – способствовать переходу фосфатов в усвояемые формы. В то же время сами добавки могут служить компонентами удобрительных смесей, чем обычно обосновывается выбор добавок. Кроме того, в качестве добавок возможно использование отходов производства. Одной из перспективных добавок, как отмечалось выше, является нефтяная сера, образующаяся при очистке углеводородного сырья в процессе добычи нефти. Следует еще раз подчеркнуть, что сера – это один из основных элементов питания растений, способствующих оздоровлению почвы и повышающих рост и сопротивляемость растений к различным заболеваниям.

Сравнение ИК-спектров исходного, диспергированного и диспергированных в присутствии разбавленных кислот образцов серы показало, что в спектре нефтяной серы происходят видимые изменения в области валентных и деформационных колебаний воды. При диспергировании серы с разбавленными кислотами происходит серы органические составляющие могут существенно влиять на ее структуру. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что реакционная способность диспергированной нефтяной серы будет увеличиваться в кислых средах.

Процесс диспергирования смеси нефтяной серы с разбавленными минеральными кислотами (H_3PO_4 , H_2SO_4 и HNO_3) осуществлялся в планетарной мельнице. Диспергирование нефтяной серы проводилось в присутствии 5%-ной фосфорной, 5% серной и 5% азотной кислот, взятых в соотношении S (Т):кислота (Ж) = 10:0,2, и смесь 5%-ных кислот из H_2SO_4 и H_3PO_4 при соотношениях S: H_2SO_4 : H_3PO_4 = 10:0,2:0,2. Процесс активации проводился в течение 2 часов. После окончания диспергирования образцы механоактивированной серы подверглись ИК-спектроскопическому анализу.

Характер кривых на ИК-спектрах диспергированной нефтяной серы с добавкой минеральных кислот указывает на ее аморфизацию. Наиболее аморфными являются образцы серы, диспергированные в при-

сутствии 5 %-ной фосфорной кислоты. Данные изменения на ИК-спектрах, возможно, связаны с обезвоживанием нефтяной серы, диспергированной в присутствии разбавленных минеральных кислот и под действием тепла, выделяющегося при активации сырья. Происходит также перераспределение интенсивностей этих частот в зависимости от природы используемого кислотного реагента.

После трех месяцев хранения диспергированные образцы нефтяной серы не коагулируются. На ИК-спектрах появляются четкие и интенсивные максимумы. При хранении образцы серы оводняются, в ИК-спектрах появляется интенсивная частота в области (3430–3180) см^{-1} . В образцах № 1–3 прописывается частота 2923 см^{-1} , которая относится также к валентным колебаниям воды. Соотнесение частот показало, что в спектрах образцов серы после длительного хранения появляются частоты 1454 и 1348 см^{-1} , характерные для валентных колебаний CO_3^{2-} -групп (таблица).

На ИК-спектрах всех образцов, диспергированных в присутствии 5 %-ной фосфорной кислоты, появляется новая частота в области (1106–1110) см^{-1} , которая принадлежит валентным колебаниям SO_4^{2-} .

Интенсивность этой частоты возрастает в образцах серы, диспергированной со смесью кислот. Это связано с более глубоким окислением серы под воздействием кислот и кислорода воздуха при хранении. Колебаниям SO_4^{2-} – иона соответствуют частоты 980 см^{-1} и 612 см^{-1} , которые прописываются в образцах серы, выделенных из смеси кислот. Эти частоты не прописываются в образцах серы, диспергированных с добавкой 5 %-ной азотной кислоты.

Выводы

Таким образом, установлено, что в процессе диспергирования фосфатная часть фосфоритов претерпевает структурные изменения, происходит внедрение CO_3^{2-} - и OH^- -групп в структуру фосфатного вещества. Выявлено, что механическая активация фосфоритов с добавкой нефтяной серы способствует переводу части P_2O_5 фосфатного вещества в усвояемые формы.

Показано, что в процессе механохимической активации нефтяная сера окисляется с образованием серной кислоты. В ИК-спектре активированной серы присутствуют частоты, характерные колебаниям SO_4^{2-} ионов: (463–466) см^{-1} ; (872–873) см^{-1} ; 1077 см^{-1} .

Соотнесение частот (ν , см^{-1}) ИК-спектров нефтяной серы после длительного хранения

Исходн $S_{\text{нефт}}$	Диспер. $S_{\text{нефт}}$	Диспергированная нефтяная сера			
		5 % HNO_3	5 % H_2SO_4	5 % H_3PO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$
1	2	3	4	5	6
–	–	402 ср.	403 сл.	402 сл.	–
462 ср.	465 сл.	465 ср.	466с.	463 ср.	466 сл.
583 сл.	584 ср.	577 ср.	–	–	547 с
–	–	–	612 сл.	–	–
710 сл.	–	713 сл.	–	–	710 сл.
–	–	–	837 сл.	–	–
–	–	873 с.	873 ср.	873 ср.	–
–	–	–	–	–	896 с
–	–	–	997 сл.	–	980 сл.
1040 о.с.	–	–	–	–	1026 сл.
–	1073 с.	1088 с.	–	1077 ср.	–
–	–	–	1106 с.	–	1108 о.с.
–	–	–	–	1343 ср.	1349 сл.
1453 ср.	1450 сл.	1454 о.с.	1452 о.с.	1456 о.с.	1458 ср.
1530 ср.	–	1595 сл.	–	–	–
1637 ср.	1631 с.	–	1666 сл.	–	1663 ср.
2924 сл.	2922 сл.	2923 ср.	2923 сл.	2924 сл.	–
3434 о.с.	3434 о.с.	3347 с.	3190 с.	3175 сл.	3224 с
3744 сл.	–	–	–	–	–
3852 сл.	–	–	–	–	–

П р и м е ч а н и е . с. – сильная; сл. – слабая; ср. – средняя; о.с. – очень слабая.

Выявлено, что в процессе диспергирования природные фосфориты Каратау претерпевают структурные превращения, которые углубляются под действием температуры и активирующих добавок – нефтяной серой и смесей слабоконцентрированных минеральных кислот и нефтяной серы. При этом под действием нефтяной серы и диспергирования в фосфорите появляется больше усвояемых фосфатов по сравнению с просто диспергированным фосфоритом. Это обусловлено ослаблением связей в фосфатной части сырья и большей дефектностью его структуры. Введение добавок обуславливает увеличение усвояемых фосфатных форм в конечных продуктах за счет углубления нарушения структуры фосфоритов

и возможности взаимодействия продуктов диспергирования при термообработке.

Список литературы

- Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ // Новосибирск.: Наука, 1983. – С. 270.
- Кочетков С.П., Филин В.И. Мокрое измельчение апатита в присутствии щелочных оксидов // Труды ЛенНИИГИПРОХИМ. – 1977. – Т. 27. – С. 123–130.
- Кочетков С.П. Особенности процессов, протекающих при мокром измельчении апатитов // ЖПХ. – 1978. – Т. 51, № 12. – С. 2661–2664.
- Колосов А.С., Чайкина М.В. Механическая активация фосфорных руд // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1978. – Т. 2, № 4. – С. 24–28.
- Чайкина М.В. Перспективы механохимического метода безотходной переработки фосфатных руд с целью получения удобрения // Тезисы докл. 1 Всес. совещания «Геохимия и техногенез». – Иркутск, 1985. – Т. 1. – С. 191.