УДК 661.152.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ СИЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА УГОЛЬНУЮ КИСЛОТУ

Жаксыбаева Г.С., Ошакбаев М.Т., Утегулов Н.И., Керейбаева Г.Х., Садыкова Ж.А.

Казахский Национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: kereibayeva_g@mail.ru

Исследована возможность замены сильных минеральных кислот при разложении активированного фосфатного сырья на угольную кислоту. Исследуемая технология позволит исключить в производстве фосфорных удобрений использование сильных минеральных кислот, и перевести нерастворимые соединения фтора в растворимые и газообразные. Это предотвратит поступление в окружающую среду токсичных соединений фтора. Замена сильных минеральных кислот при разложении активированного фосфатного сырья на угольную кислоту способствует структурным изменениям, что приводит к увеличению содержания усвояемых форм фосфатов в конечных продуктах. Предлагаемая технология переработки низкокачественных фосфоритов позволяет получить удобрения с высоким содержанием усвояемого растениями P_2O_5. Показано, что повышение степени обесфторивания и растворимости в слабой угольной кислоте трикальцийфосфата главным образом связано с разрушением его кристаллической структуры и с повышением дисперсности материала.

Ключевые слова: фосфориты Каратау, механоактивация, фосфорные удобрения, угольная кислота, органические отходы

STUDY THE POSSIBILITY OF REPLACING A STRONG MINERAL ACID IN MANUFACTURING PHOSPHATE FERTILIZER ON CARBONIC ACID

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

Kazakh National research technical university after K.I. Satpayev, Almaty, e-mail: kereibayeva_g@mail.ru

The possibility of replacement of the strong inorganic acids at decomposition of the activated phosphatic raw materials on metacarbonic acid is investigated. The studied technology will allow to exclude use of the strong inorganic acids in production of phosphoric fertilizers and to transfer insoluble compounds of fluorine in soluble and gaseous. It will prevent receipt in a surrounding medium of toxiferous compounds of fluorine. Replacement of the strong inorganic acids at decomposition of the activated phosphatic raw materials on metacarbonic acid promotes structural changes that the assimilable forms of phosphates in termination products leads to increase in contents. The offered technology of processing of low-quality phosphorites allows to receive fertilizers with the high content of assimilable P_2O_5 by plants. It has been shown that increased defluorination and solubility in a weak carbonic acid tricalcium mainly due to destruction of its crystalline structure, and with increasing fineness of the material.

Keywords: phosphorites of Karatau, mechanochemical activation, phosphate fertilizers, carbonic acid, organic waste

Азотно-фосфорные месторождения в мире иссякают, а фосфор относится к тем видам минеральных удобрений, которые не восполняются и не заменяются. По запасам фосфора Казахстан занимает четвертое место в мире.

Несмотря на неисчерпаемые запасы фосфоритов месторождения Каратау, положение с обеспечением промышленности фосфорсодержащим сырьем остается довольно напряженным. Это обусловлено не только неравномерностью распределения месторождений фосфатов в недрах земли, но и ухудшением качественной характеристики фосфоритов Каратау. В ближайшие годы ожидается поставка на производство руды с содержанием не более 24,5% P2O5. Кроме того, фосфатное сырье бассейна Каратау по химическому и минералогическому составу резко отличается от высококачественных апатитных руд.

Наиболее широко применяемый способ получения фосфорных удобрений основан на взаимодействии водного раствора сильных кислот, чаще всего серной кислоты, при температуре 90...100°С и последующей сушки. Метод позволяет практически полностью переводить соединения фосфатного сырья стандартного помола в усваиваемую растениями форму.

Недостатками кислотного способа получения фосфорных удобрений являются высокие химическая и коррозионная активности реакционной смеси, что обуславливает переход водонерастворимых соединений фтора в фосфатном сырье в виде токсичных компонентов в жидкую и газовую фазу, вызывая дополнительный расход кислоты на разложении карбонатов. 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 затруд-

нительным или невозможным. В данное время в химической промышленности достигнут существенный прогресс в области исследований методов механической и механохимической активации. В этом отношении представляет значительный интерес разработка нового экологически чистого, более интенсивного и экономичного, а также упрощенного технологического процесса получения фосфорных удобрений путем механохимической активации фосфорных руд в измельчительных аппаратах. [1–4].

Цель исследования. Целью данной работы является изучение новых физико-химических процессов с участием диоксида углерода при переработке фосфоритов Каратау.

Материалы и методы исследования

В работе были применены фотоколориметрический и рентгенофазовый методы исследования.

Результаты исследования и их обсуждение

В ранее проведенных нами исследованиях был обнаружен эффект глубокой карбонизации диспергированных фосфоритов Каратау при механических воздействиях [5]. В настоящем исследовании поставлена задача создания способа получения фосфорных удобрений за счет взаимодействия слабой кислоты при механоактивации реакционной смеси с фосфатным сырьем, где исключается образование водорастворимых токсичных соединений фтора и разложение присутствующих в сырье карбонатов. Поставленная задача достигается тем, что механическую активацию фосфорного сырья проводили в планетарной шаровой мельнице PM-200 (Retsch) при центробежном ускорении 40 g. Для активации в PM-200 в качестве млеющих тел использовали стальные шары диаметром 8 и 5 мм соответственно, при соотношении массы шаров к массе образца фосфорита, равном 20. Кроме этого, измельчение проводили в агатовой шаровой мельнице SPEX.

Конструкция аппарата PM-200 позволяла контролировать давление во время активации в рабочем барабане, который перед экспериментом заполняется соответствующим газом и герметично изолируется от внешней среды. Перед началом эксперимента аппарат был вакуумирован с помощью форвакуумного насоса, затем заполнен диоксидом углерода из баллона, предварительно пропущенным через трубку с силикагелем. Количество поглощенного CO_2 рассчитывалось из падения давления внутри аппарата по показаниям вакуумметра.

Фосфориты в обычных условиях фактически инертные к углекислому газу, при определенных режимах механической обработки за счет протекания механохимических процессов селективно поглощают CO_2 из окружающей среды. Углекислый газ гомогенно, на молекулярном уровне, «растворяется» в виде карбонатных ионов. Особенностью обнаруженного эффекта является то, что он не связан с поверхностной сорбцией газа или механохимическим превращением исходных соединений в карбонаты. Измельчение или целенаправленная механическая активация сопровождаются сорбцией молекул воды и других газов из окружающей среды на поверхности обрабатываемых веществ, что воздействует на их реакционную способность.

Актуальность детальных исследований в этой области связана, в частности, с возможностью целенаправленной модификации наружных слоев частиц путем контролирования атмосферы в мельнице и регулирования таким способом технологических свойств измельчаемых веществ.

Начальный этап исследования связан с тем, что при истирании в механической ступке образцов фосфорита Каратау была обнаружена их необычная способность селективно поглощать углекислый газ воздуха в количествах, многократно превышающих поверхностную сорбцию газов. Поглощенный CO_2 находится в МА-образцах в виде карбонатных ионов, сопоставимых с содержанием Ca и Mg в минерале.

С целью лучшего понимания механизма процесса карбонизации и форм, в которых находится поглощенный CO_2 в активированных образцах, на примере фосфоритов Каратау проведены исследования с использованием различных механических активаторов, в том числе в контролируемой атмосфере CO_2. Объектом исследования была фосфоритная мука Каратау стандартного помола (остаток на сите с размером отверстий 0,15 мм не более 14%), содержащая 22,3% P_2O_5.

Для выяснения предельного количества углекислого газа, которое может поглотить минерал, был проведен опыт по механической обработке фосфорита в контролируемой атмосфере CO_2 на установке, собранной на базе виброистирателя, и снабженной датчиком давления. Экспериментально установлено, что активация в течение 60 час в атмосфере CO_2 в виброистирателе приводит к поглощению 20,5 мас.% CO_2, после чего процесс поглощения практически прекращается. Согласно данным РФА полученный образец являлся полностью рентгеноаморфным.

В соответствии с современными термодинамическими представлениями, конвер-

сия фосфорита угольной кислотой проходит через стадию образования хорошо растворимого гидрокарбоната кальция:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_{6.\,тв} + 3H_2CO_3 = 6CaHPO_{4.тв} + 3Ca(HCO_3)_{2\,р.} + CaF_{2.тв} \quad (1)$$

Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции ΔG_{298} = –1590,5 и ΔH = –2123,6 кДж/моль. Фосфорит Каратау поглощает углекислый газ из воздуха при комнатной температуре и естественном парциальном давлении $P(CO_2)$ = 30 Па.

В наших экспериментах фосфорное сырье смешивали с водой и насыщали углекислым газом при перемешивании и температуре 80–90°С с последующей сушкой.

При снижении парциального давления CO_2 и сушке продуктов реакции 1 образуется карбонат кальция (уравнение реакции 2). Поэтому в наших экспериментах фосфорное сырье смешивали с водой и насыщали углекислым газом при перемешивании и температуре 80–90^{0}С с последующей сушкой.

$$Ca(HCO_3)_{2р.} = CaCO_{3.тв} + H_2O_{г.} + CO_{2г.} \quad (2)$$

Энергия Гиббса и энтальпия этой реакции ΔG298 = -22,2; ΔH298 = +93,6 кДж/моль. Реакция проходит с поглощением тепла. При этом анион угольной кислоты реагирует с кальцием (магнием), связывает его и тем самым способствует повышению доступности растения фосфора обрабатываемого фосфорита. Образующийся при этом осадок и CO_2 стабилизируют состояние суспензии. Суспензия активированной фосфоритной муки в отличие от традиционной фосфоритной муки не пылится и хорошо дозируется (тонина помола фосфоритной муки по европейским стандартам должна составлять 0,063 мм). Фтор в конечном продукте находится в виде CaF_2, растворимость которого не превышает предельно допустимую концентрацию фтора в воде.

Принципиально возможно разложение фосфатного сырья угольной кислотой в дикальцийфосфат, который усваивается растениями, то есть продукт взаимодействия – дикальцийфосфат может быть использован как фосфорное удобрение [6]. Опытами доказано, что оптимальным содержанием воды в фосфатном сырье при разложении его углекислым газом является концентрации 20...30%, при такой концентрации образуется продукт с высоким содержанием соединений фосфора в форме, которая усваивается растениями.

Замена сильных минеральных кислот при разложении активированного фосфатного сырья на угольную кислоту способствует структурным изменениям, что приводит к увеличению содержания усвояемых форм фосфатов в конечных продуктах.

Выводы

Анализ результатов исследований позволяет сделать вывод о том, что повышение степени обесфторивания и растворимости в слабой угольной кислоте трикальцийфосфата главным образом связано с разрушением его кристаллической структуры и с повышением дисперсности материала. Разрушение структуры трикальцийфосфата вызывает изменение симметрии фосфат-иона – определяющего фактора растворимости трикальцийфосфата. Кроме того, при структурных изменениях в кристаллической решетке фторапатита происходит улетучивание карбонатов, фтористых соединений.

Список литературы

1. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. – Новосибирск: Наука, 1983. – 270 с.

2. Чайкина М.В. Перспективы механохимического метода безотходной переработки фосфатных руд с целью получения удобрения // Тезисы докл. I Всес. совещания «Геохимия и техногенез». – Иркутск, 1985. – Т.1. – 191 с.

3. Гордеева Г.Н., Колосов А.С., Чайкина М.В. Механохимические взаимодействия основных минералов фосфорных руд // Изв Со АН СССР, Сер. хим. наук. – 1979. – Т.3, №7. – С. 20–23.

4. Кочетков С.П., Лембриков В.М. О перспективах использования механохимических методов для переработки апатитов // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1979. – Т.3, №7. – С. 29–33.

5. Жаксыбаева Г.С., Ошакбаев М.Т., Утегулов Н.И., Керейбаева Г.Х., Садыкова Ж.А. Новые технологии переработки низкосортных фосфоритов на удобрения // Международный журнал экспериментального образования. – 2016. – №9. – С. 244–248.