

УДК 622.364:622.765

*З. А. ГОТТО, В. В. ШЕВЧУК, Ф. Ф. МОЖЕЙКО, Л. К. ОСТРОВСКИЙ*

## **АКТИВАЦИЯ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ ПУТЕМ ЧАСТИЧНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

*(Поступила в редакцию 03.12.2013)*

Для сохранения плодородия и воспроизводства сельскохозяйственной продукции необходимо пополнять запасы фосфора в почвах путем внесения фосфорных и комплексных удобрений. Для этих целей используется более 80 % добываемых фосфорных руд [1].

Фосфорные удобрения по степени растворимости делятся на три основные группы: водорастворимые – аммонизированные суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос, диаммофос; не растворимые в воде, но цитратно- и лимонно-растворимые – преципитат, томасшлак, мартеповский фосфатшлак, термические фосфаты; труднорастворимые фосфаты – фосфоритная мука. Фосфоритная мука была первым фосфорным удобрением, промышленный выпуск которого в России был начат в 1870 г. благодаря работам А. Н. Энгельграда, получившим широкое применение в различных агроклиматических регионах. Это обусловлено рядом факторов, важнейшими из которых являются: единица  $P_2O_5$  в фосфоритной муке в 2–4 раза дешевле, чем в любых водорастворимых фосфорсодержащих удобрениях; фосфоритная мука производится по простой технологии, включающей предварительное крупное дробление фосфоритной руды, сушку, тонкое измельчение и классификацию в воздушных сепараторах [2]; производство фосфоритной муки исключает производство многотоннажных, экологически опасных отходов; получение фосфоритной муки осуществляется из самого доступного фосфатного сырья – фосфоритов; фосфоритная мука, в отличие от водорастворимых удобрений, является медленно растворимым с длительным сроком действия удобрением.

Основное сырье для производства фосфорных удобрений – природные фосфоритные и апатитовые руды, отличающиеся не только минералогическим составом, условиями образования, но и технологическими свойствами. Выявленные запасы фосфатных руд учтены более чем по 60 странам и оцениваются в настоящее время в 63 067 млн т  $P_2O_5$ , в том числе 57 807 млн т фосфоритных (91 %) и 5260 млн т апатитовых (9 %) руд [3, 4].

Однако фосфоритная мука эффективна только на кислых почвах, которых в севообороте все меньше и меньше и поэтому ограничена в применении. Для повышения агрохимической эффективности фосфоритной муки предложены различные методы ее активирования: механический (повышение тонины помола до 0,06 мм); механохимическая активация в присутствии физиологически кислых добавок [5, 6]; химическая активация минеральными кислотами с уменьшенным расходом, чем это требуется для полного разложения фосфоритов [6–9].

В табл. 1 приведена агрохимическая эффективность разных классов крупности фосфоритной муки. Видно, что тонкие классы (особенно мельче 0,06 мм) по эффективности практически равны суперфосфату. Требование максимального измельчения находится в явном противоречии не только с трудностью приготовления тончайшей муки, но и с ее огромным (до 30 %) распылением при транспортировке, складировании и внесении в почву. Отсюда вытекает главная задача улучшения качества фосфоритной муки: получать тонкодисперсный продукт в непылящей (гранулированной) форме.

Т а б л и ц а 1. **Агрономическая эффективность применения фосфоритной муки в зависимости от ее крупности**

Крупность муки, мм (при равной базе фосфора)	Относительный урожай, %	
	зерно	общая масса растений
Без фосфора (фон)	100	100
0,31–0,15	119	115
0,15–0,06	125	126
Мельче 0,1	157	150
Мельче 0,06	167	162
Суперфосфат (для сравнения)	170	168

Вторым нетрадиционным методом получения фосфорсодержащих удобрений из бедного фосфатного сырья является его химическое активирование кислотами, но взятых в значительно меньшем количестве, чем это требуется для полного растворения фосфатов. При этом образуются так называемые недоразложенные или частично разложенные фосфориты. Агрохимическая эффективность фосфоритной муки, не обработанной и обработанной кислотами, сравнивалась с эффективностью водорастворимых фосфатов. В результате взаимодействия с почвой водорастворимый фосфат уменьшает свою доступность растениям, тогда как обработанный малыми количествами кислот фосфат становится более эффективным. Наиболее широкие исследования по активации бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов различными кислотами проведены в отделе химии и технологии минеральных удобрений Института общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана.

В настоящей работе приведены результаты исследований по активации желваковых фосфоритов Полпинского (Брянская обл.) месторождения азотной и соляной кислотами, взятыми в меньшем количестве, чем положено по стехиометрической норме. Концентрация азотной кислоты составляла 55,7 %, соляной – 21,8 %. Химический состав исследуемых фосфоритов представлен в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. **Химический состав фосфоритной муки, полученной при обогащении фосфоритов Полпинского месторождения**

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Н.о.	П.п.п.
18,9	29,4	0,63	2,29	1,61	3,36	2,5	2,3	1,05	0,55	7,51

Фосфоритовый концентрат Полпинского месторождения получен после обогащения исходной руды методом промывки с последующей основной флотацией. Результаты химического и рентгенофазового анализа показали, что основным порообразующим фосфатным минералом в исследуемых образцах фторкарбонатапатит. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что модифицирующие кислоты одновременно действуют на все компоненты фосфоритной муки на поверхности частиц. Они способствуют разложению примесных минералов и образованию уже водорастворимых и лимонно-растворимых фосфатов. С повышением содержания модифицирующих кислот увеличивается извлечение в водную вытяжку и в вытяжку 2%-ной лимонной кислоты фосфатов, ионов кальция, железа и калия.

Соляная кислота является более сильным активатором фосфоритной муки, чем азотная: данные по извлечению компонентов в водную вытяжку и вытяжку 2%-ной лимонной кислоты образцов, модифицированных соляной кислотой, выше, чем азотной. Хотя в малых дозах (до соотношения 1 : 0,1) модифицирующих кислот это различие, как видно, несущественно.

Показано, что с повышением содержания модифицирующих кислот идет увеличение извлечения всех компонентов. Значения извлечения в водную вытяжку Ca (от 12,1 до 37,97 % (обработка HCl) и от 6,59 до 29,02 % (обработка HNO<sub>3</sub>)) и K (от 10 до 25,14 % (обработка HCl) и от 7,6 до 19,92 % (обработка HNO<sub>3</sub>)) выше, чем значения извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (от 2,66 до 9,88 % (обработка HCl) и от 1,72 до 14,3 % (обработка HNO<sub>3</sub>)). Это различие означает, что кислоты в большей степени действуют на примесные минералы, чем на основное фосфатное вещество. Низкие значения

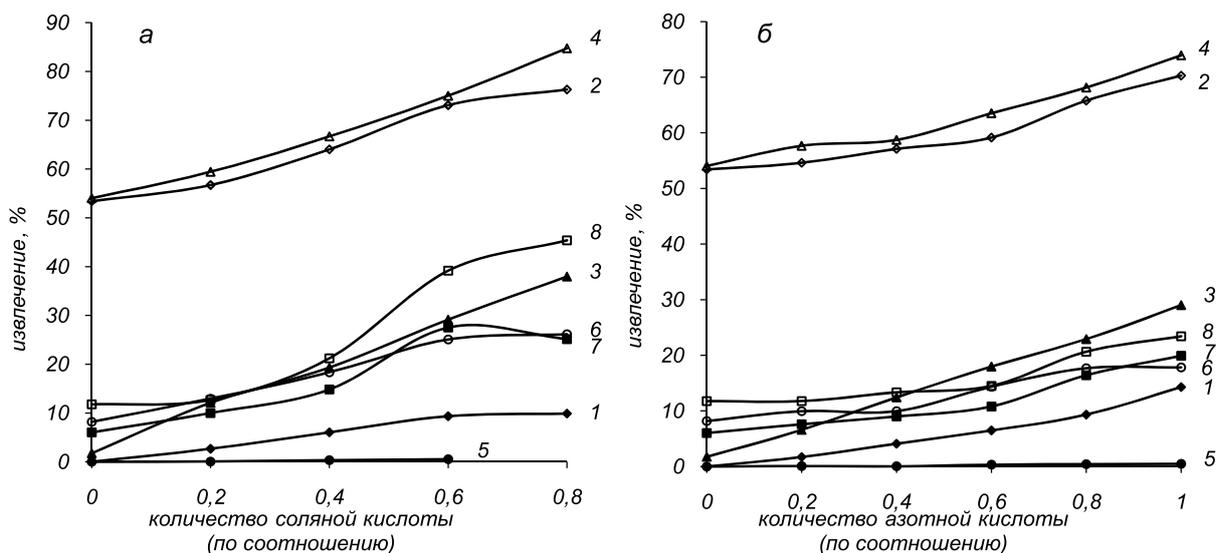


Рис. 1. Извлечение компонентов фосфоритной муки, обработанной: а – соляной; б – азотной кислотами, в воду: 1 –  $P_2O_5$ , 3 – Ca, 5 – Fe, 7 – K и в 2%-ную лимонную кислоту: 2 –  $P_2O_5$ , 4 – Ca, 6 – Fe, 8 – K

извлечения Fe от 0,05 до 0,53 % (обработка HCl) и от 0,09 до 0,49 % (обработка  $HNO_3$ ) в водную вытяжку может быть связано с протеканием гидролиза образовавшихся водорастворимых солей железа. Данные извлечения в водную вытяжку солей свидетельствуют об образовании водорастворимых веществ.

С увеличением содержания модифицирующих кислот возрастает количество ионов Ca в растворе. Извлечение же остальных компонентов происходит скачкообразно. Особенно это хорошо видно на кривых извлечения в вытяжку раствора 2%-ной лимонной кислоты. При обработке соляной кислотой до соотношения фосфат : кислота 1 : 0,2 извлечение фосфатов изменяется от 53,4 (значение извлечения в исходной не обработанной кислотами фосфоритной муки) до 56,72 %. При дальнейшем повышении содержания кислоты значение извлечения резко увеличивается и составляет 64,03 (1 : 0,4) и 73,09 % (1 : 0,6). При увеличении содержания кислоты до 1 : 0,8 рост значения извлечения снижается и составляет 76,31 %. При обработке азотной кислотой значение извлечения  $P_2O_5$  в вытяжку 2%-ной лимонной кислоты постепенно увеличивается до соотношения 1 : 0,6 и составляет 59,14 %. Отмечено, что при дальнейшем добавлении кислоты значение извлечения резко увеличивается и составляет 65,79 (1 : 0,8) и 70,29 % (1 : 1).

Подобное явление наблюдается и при извлечении примесных минералов. При обработке соляной кислотой значение извлечения железа в вытяжку 2%-ной лимонной кислоты до соотношения 1 : 0,6 интенсивно растет от 8,18 (значение извлечения в исходной не обработанной кислотами фосфоритной муки) до 25,08 %, а при добавлении кислоты до 1 : 0,8 рост значения извлечения практически прекращается и составляет 26,14 %. При обработке азотной кислотой медленный рост значения извлечения железа идет до соотношения 1 : 0,4 и составляет 9,96 %. Затем рост значения извлечения увеличивается до 14,35 (1 : 0,6) и 17,67 % (1 : 0,8) и снова падает – 17,82 % (1 : 1).

Такое изменение значения извлечений можно объяснить заметным разрушением минералов в фосфоритной муке с увеличением содержания кислоты.

Механизм действия кислот на минералы фосфоритной муки отражен в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, соляная кислота оказывает более разрушительное воздействие на составляющие компоненты фосфоритной муки, чем азотная, поскольку значения соотношений  $Ca_{\text{вод}}/P_2O_{5\text{вод}}$  в водных вытяжках образцов, обработанных соляной кислотой, больше, чем для азотной кислоты. Это различие связано с механизмом действия кислот, способностью проникать в глубь частицы. Соляная кислота, обладая меньшей вязкостью и проникая в более глубокие слои фосфатной частицы, разрушает в первую очередь карбонатную составляющую фосфоритной муки. Более вязкая азотная кислота разрушает по поверхности одновременно карбо-

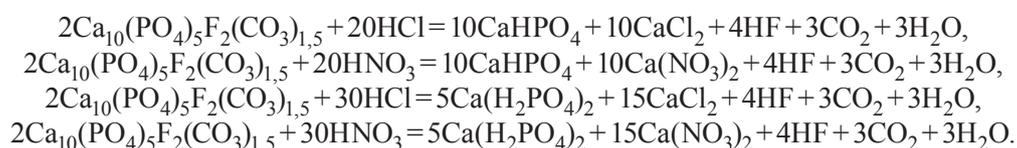
Т а б л и ц а 3. Изменение минерального состава жидкой фазы при обработке фосфоритной муки минеральными кислотами

Образец	Исходный образец	Обработка соляной кислотой				Обработка азотной кислотой				
		1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1
$\frac{Ca_{общ}}{P_2O_{5общ}}$	1,17	1,23	1,14	1,15	1,13	1,19	1,17	1,13	1,14	1,14
$\frac{Ca_{вод}}{P_2O_{5вод}}$	–	5,6	3,64	3,58	4,34	4,57	3,53	3,13	2,79	2,3
$\frac{Ca_{лим}}{P_2O_{5лим}}$	1,19	1,29	1,18	1,18	1,25	1,26	1,2	1,21	1,18	1,19
$\frac{Fe_{общ}}{P_2O_{5общ}}$	0,174	0,173	0,165	0,165	0,166	0,165	0,170	0,159	0,161	0,170
$\frac{Fe_{лим}}{P_2O_{5лим}}$	0,027	0,040	0,047	0,058	0,057	0,030	0,030	0,039	0,043	0,043
$\frac{K_{общ}}{P_2O_{5общ}}$	0,039	0,038	0,034	0,031	0,028	0,037	0,037	0,040	0,036	0,038
$\frac{K_{лим}}{P_2O_{5лим}}$	0,0086	0,0086	0,012	0,019	0,019	0,0081	0,0086	0,0098	0,011	0,013

натную и фосфатную составляющие фосфоритной муки. С увеличением содержания кислот значение соотношения  $\frac{Ca_{вод}}{P_2O_{5вод}}$  падает в связи с разложением фосфатной части минерала.

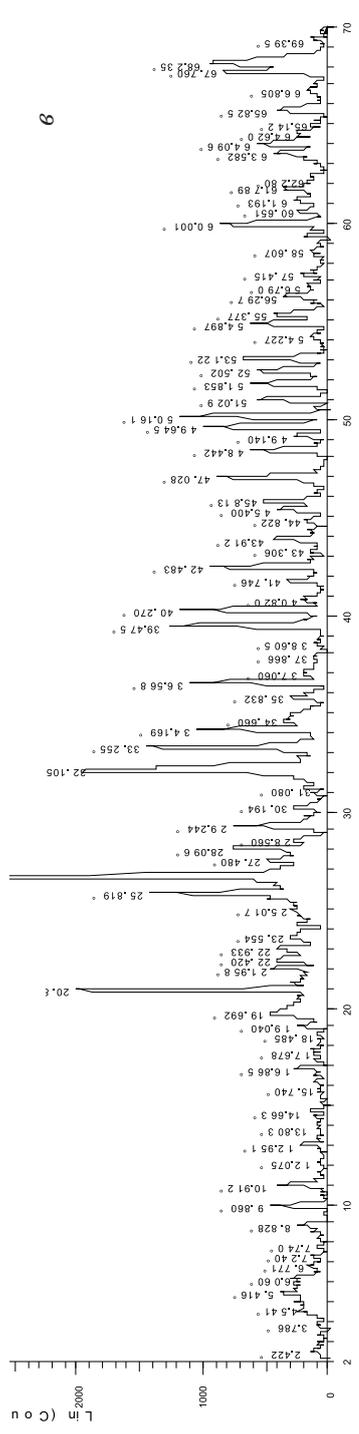
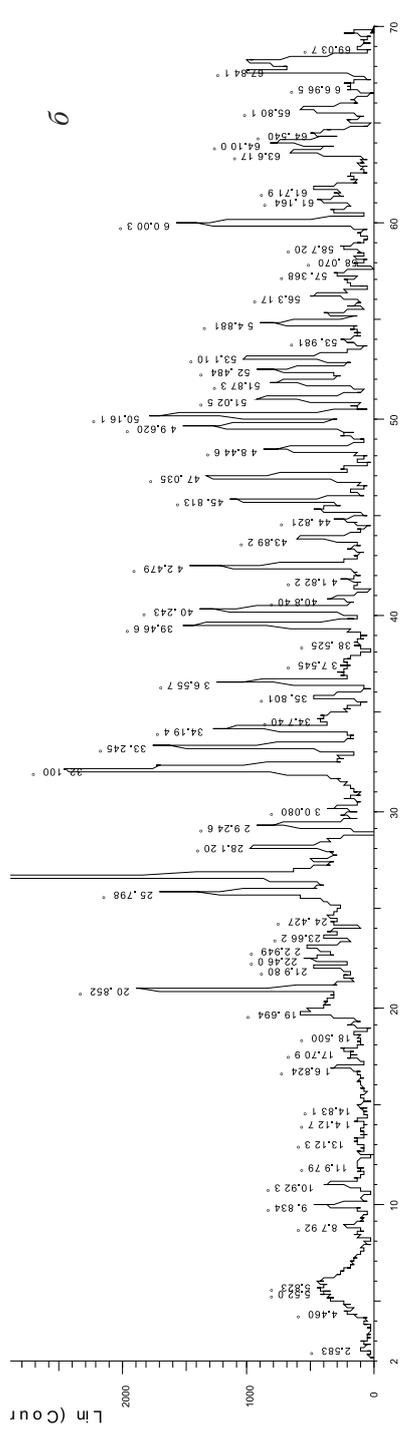
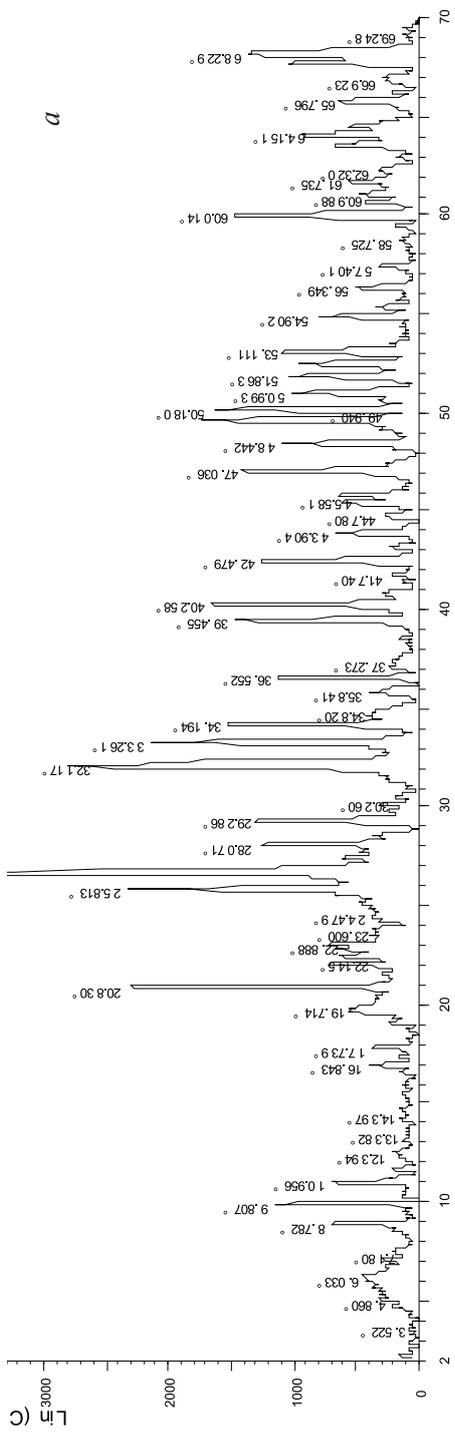
Результаты химического анализа подтверждают данные рентгенофазового анализа (рис. 2), при котором установлено, что исходная фосфоритная мука содержит фторкарбонатапатит  $Ca_{9,55}(PO_4)_{4,96}F_{1,96}(CO_3)_{1,283}$ , кварц  $SiO_2$ , клиноптилолит-Са  $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_{17})O_{72} \cdot 24H_2O$ , микроклин  $K_{0,96}Na_{0,04}AlSi_3O_8$ , нонтронит  $(Na,Ca)_{0,3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ , глауконит  $(K,Na)(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ . На всех рентгенограммах отмечается постепенное снижение интенсивности пиков фторкарбонатапатита с увеличением добавления модифицирующей кислоты, которые соответствуют углам: 10,9°, 28,1°, 29,3°, 32,1°, 33,2°, 34,2°, 45,57°, 47,03°, 48,5°, 51,01°, 51,9°, 52,5°, 53,1°. Также наблюдается некоторое снижение интенсивностей пиков примесных минералов (8,6°, 9,8°, 16,8°, 17,8°). Установлено образование новых фаз гидрофосфата кальция  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (11,9°, 21,2°, 29,8°, 35,1°) и дигидрофосфата кальция  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (23,0°, 24,5°, 30,3°, 35,95°), хлорида кальция шестиводного (при обработке соляной кислотой)  $CaCl_2(H_2O)_6$  (12,96°, 22,57°, 25,96°, 32,0°, 34,8°, 35,95°, 39,59°, 41,87°, 45,95°), нитрата кальция (при обработке азотной кислотой)  $Ca(NO_3)_2$  (20,3°, 25,79°, 28,58°, 29,22°, 39,0°, 41,30°) и  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (11,4°, 17,21°, 20,3°, 28,1°, 30,27°, 38,77°).

При соотношении фосфат:кислота до 1:0,4–1:0,6 модифицирующие кислоты расходуются на образование гидрофосфата кальция (лимонно-растворимая форма) и дигидрофосфата кальция (водорастворимая форма), хлористого кальция (при обработке соляной кислотой) и нитрата кальция (при обработке азотной кислотой) в поверхностном слое. Протекающие на поверхности фосфоритной муки химические реакции можно представить следующим образом:



Частичная активация фосфоритной муки позволяет не только увеличить содержание растворимых форм фосфатов, но и снизить пылимость фосфоритной муки.

Изучена пылимость образцов фосфоритной муки, модифицированных соляной и азотной кислотами (табл. 4). Как видно из данных табл. 4, содержание пыли в фосфоритной муке с увеличением количества модифицирующих кислот достигает минимального значения при соотношении 1:0,2 (при обработке соляной кислотой) и при соотношении 1:0,4 (при обработке азотной кислотой), что связано с некоторым разрушением поверхностного слоя фосфоритной муки, сни-



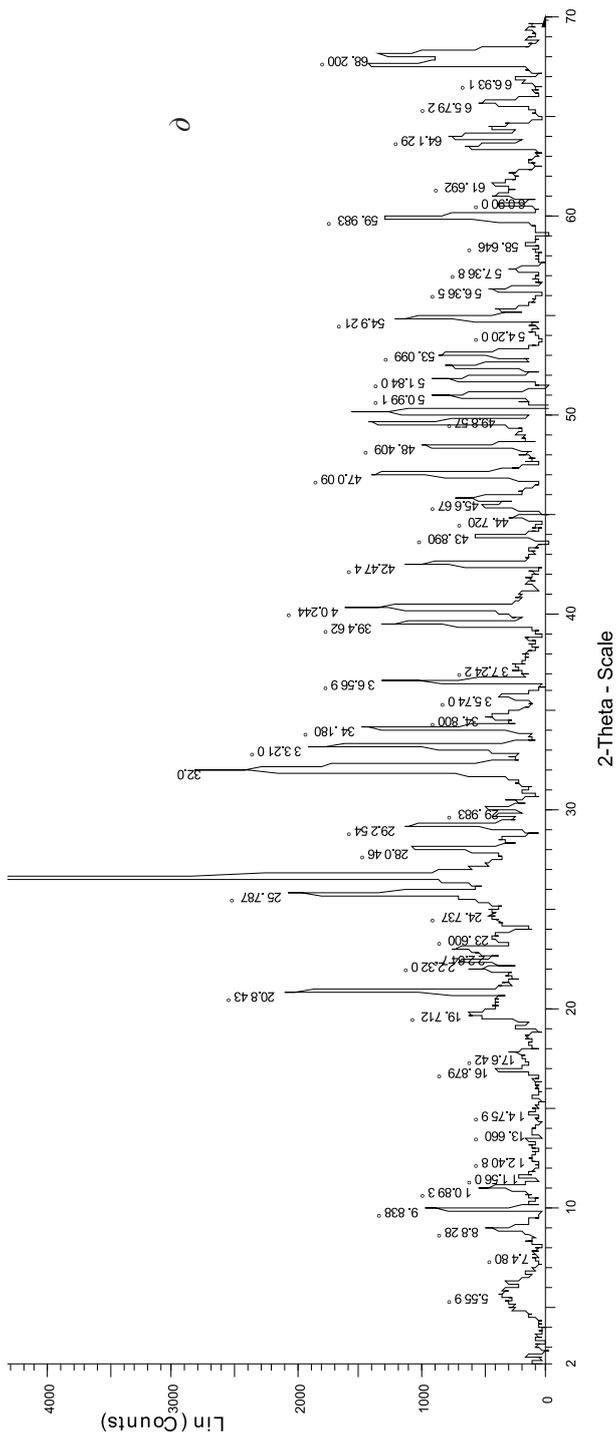
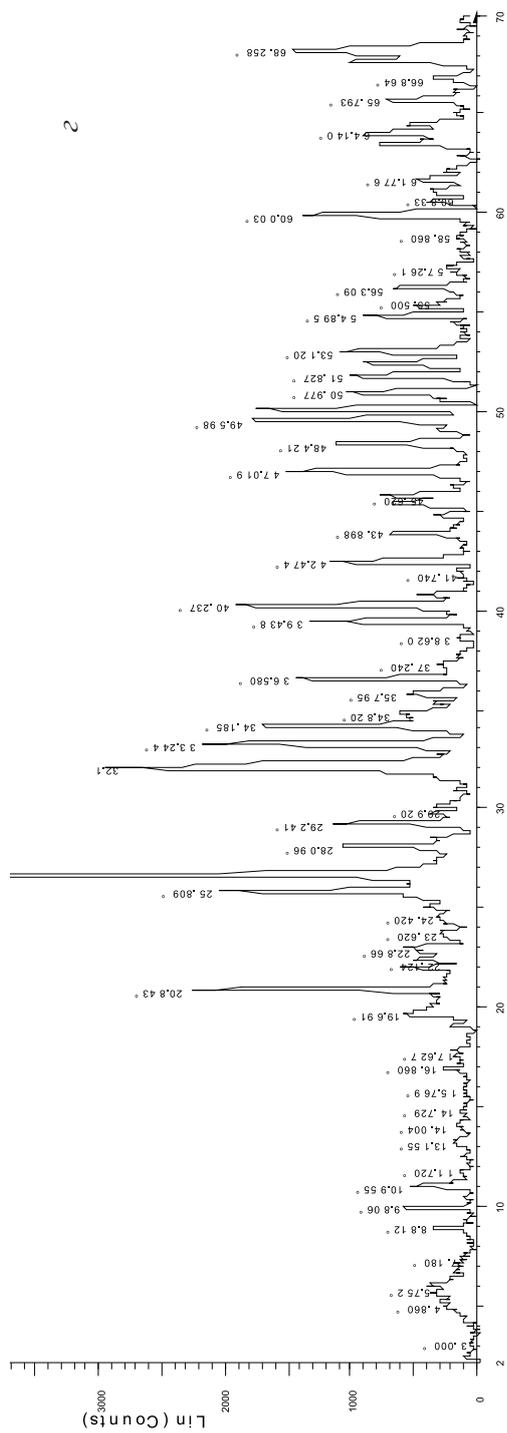


Рис. 2. Рентгенограммы образцов фосфоритной муки: а – исходный образец; обработанные соляной кислотой – б – 1:0,2, в – 1:0,4; обработанные азотной кислотой – г – 1:0,2, д – 1:0,4

жением пористости и уплотнением материала. Увеличение пылимости при дальнейшем увеличении количества модифицирующих кислот связано с образованием менее плотных и более легких гидрофосфата кальция ( $2,31 \text{ г/см}^3$ ) [10], дигидрофосфата кальция ( $2,22 \text{ г/см}^3$ ), шестиводного хлорида кальция ( $1,68 \text{ г/см}^3$ ), нитрата кальция ( $2,36 \text{ г/см}^3$ ). Образовавшиеся на поверхности частиц вещества являются гигроскопичными и снижают ее пылимость.

Т а б л и ц а 4. Пылимость образцов фосфоритной муки, модифицированной кислотами

Показатель	Фосмука исходная	Обработка соляной кислотой				Обработка азотной кислотой				
		1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1
Пыли-мосьт %	8,6	0,4	1,6	3,8	6	9,4	3,2	7,0	7,0	7,6

Оптимальными условиями улучшения качественных характеристик фосфоритной муки можно считать следующими: при обработке соляной кислотой до  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{HCl} = 1 : 0,2$ , при обработке азотной кислотой до  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{HNO}_3 = 1 : 0,4$ .

**Выводы.** Установлено, что модифицирование фосфоритной муки неорганическими кислотами улучшает ее физико-химические свойства. Реакции протекают на поверхности частиц фосфоритной муки и модифицирующие кислоты действуют одновременно на все ее компоненты с образованием водо- и лимонно-растворимых форм фосфата. Происходит закономерный рост значений извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$ , К, Fe в жидкую фазу при повышении содержания модифицирующих кислот. Снижение пылимости образцов происходит из-за их увлажнения за счет образования на поверхности частиц сильногигроскопичных веществ  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , что подтверждается рентгенофазовым анализом. Определены оптимальные условия улучшения качественных характеристик фосфоритной муки.

### Литература

1. Беглов Б. М., Ибрагимов Г. Г., Садыков Б. Б. // Хим. пром-сть. 2005. №9. С. 453–459.
2. Ратобильская А. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. М.: Недра, 1979.
3. Ангелов А. И., Алейнов Д. А., Левин Б. В. // Хим. пром-сть сегодня. 2006. №7. С. 11–17.
4. Коришунов В. В., Коришунов Д. В. // Хим. пром-сть сегодня. 2007. №9. С. 4–10.
5. Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Гончарик И. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. №4. С. 36–40.
6. Можейко Ф. Ф., Гончарик И. И., Поткина Т. Н. // Хим. пром-сть. 2011. №6. С. 892–897.
7. Каноатов Х. М., Сейтназаров А. Р., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Хим. пром-сть. 2009. Т. 86. №1. С. 1–10.
8. Намазов Ш. С., Реймов А. М., Мирзакулов Х. Ч., Якубов Р. Я., Беглов Б. М. // Хим. пром-сть. 2004. Т. 81, №12. С. 604–610.
9. Капранов В. Н. Использование природных агрохимических средств в качестве источников минерального питания полевых культур: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. М., 2009.
10. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН Укр. ССР, 1962.

Z. A. HOTTO, V. V. SHAUCHUK, F. F. MOZHEIKO, L. K. OSTROVSKIY

### ACTIVATION OF THE PHOSPHORITE POWDER USING ITS PARTIAL DECOMPOSITION BY MINERAL ACIDS

#### Summary

The effect of modification of phosphorite powder with low  $\text{P}_2\text{O}_5$  content by inorganic acids on extraction of water-soluble and citric-soluble components, as well as on dustiness, has been studied. Formation of new phases on the surface of activated phosphorite powder has been established by X-ray analysis. On the basis of data obtained, the optimal conditions for the phosphorite powder modification have been determined.