

Джанмулдаева Ж.К*., Сейтмагзимова Г.М., Джанмулдаева А.К.,
техн.ғ.к., профессор, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан
техн.ғ.к., профессор, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан
техника магистрі, аға оқытушы, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан
**ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ ТӨМЕНСАПАЛЫ ФОСФАТТЫ ШИКІЗАТТАРДЫ
ӨНДЕУ БОЛАШАҒЫ**

Автор корреспондент: zhanyld@mail.ru

Түйін: Қазіргі таңда Қазақстанда дәстүрлі технологиялық тәсілдермен өндеуге жарамсыз төмен сапалы фосфатты шикізаттардың үлкен қоры бар. Бұл фосфориттердің күрделі минералогиялық құрамымен байланысты, яғни бастапқы шикізаттардың химиялық және минералогиялық құрамын, шикізаттарды термиялық дайындау процестерін және оларды дайын өнімге өңдеу жолдарын жан-жақты зерттеу қажет. Демек, төмен сапалы фосфатты шикізаттарды өндеудің жаңа дәстүрлі емес тәсілдерін іздеу өзекті болып табылады. Электротермиялық және қышқылды өндеу тәсілдерімен салыстырғанда процесті қарапайымдатып және өнімнің сапасын жоғарылатуға мүмкіндік беретін тәсілдердің бірі ретінде төмен сапалы фосфатты шикізаттардан фосфор оксифторидін алып оны ары қарай элементарлы фосфорға өндеу тәсілін санауға болады. Термодинамикалық есептеулер нәтижесінде фосфатты шикізаттарды фторлы өндеудің тиімді реагенттері ретінде аммоний фторидтерін санауға болатыны анықталды. Төмен сапалы фосфатты шикізатты элементті фосфорға өндеу мүмкіндігі дәлелденген, тиімді параметрлері анықталған және технологиясы әзірленген.

Кілт сөздер: төмен сапалы фосфатты шикізаттар, фосфор оксифториді, аммоний фторидтері, сары фосфор, термодинамикалық, масс-спектрометриялық талдау.

Кіріспе. Елбасы Нұрсұлтан Әбішұлы Назарбаевтың "Болашаққа бағдар: рухани жаңғыру" бағдарламасы ел дамуының жарқын үлгісі мен нақты қадамдарын көрсететін маңызды құжат екені сөзсіз. Бұл бағдарламада сананы жаңғырту, ұлттық болмыстан, ұлттық кодтан айырылып қалмай, оны әлемдік құндылықтармен үйлестіріп, Қазақстанның игілігіне жарату жолындағы мақсат-мүдделер көрсетілген. Әрбір халық, әрбір мемлекет ғасырлар бойында рухани жаңғырып, жаңарып отыратыны белгілі. Ал рухани жаңғыру мен жаңаруда ғылымның рөлі зор. Біз ғылымдағы белгілі әдістер мен тәсілдерді ескере отырып, әлемде болып жатқан жаңалықтарды қабылдай отырып жаңа технологияларды құруды қолға алуымыз керек.

Қазақстанның фосфатты шикізат базасы бірқатар фосфорит кен орындарымен сипатталады. Бастапқыда жоғары сапалы фосфат шикізатының ірі фракцияларын сары фосфорға өндеу, ал фосфориттердің ұсақ фракциялары қышқыл әдісімен байытуға және одан әрі өндеуге жіберілді. Фосфориттерді өндеудің электротермиялық әдісі құрамына, яғни фосфат шикізатының сапасына байланысты физика-химиялық процестердің күрделілігімен сипатталады. Негізінен фосфор өндірісі үшін апатиттер мен жоғары сапалы фосфориттер қолданылады. Төменсапалы шикізатты пайдалану шламның көп мөлшерде пайда болуына, алынған фосфор сапасының төмендеуіне және энергия шығындарының артуына әкеледі, ал бұл өз кезегінде өнімнің өзіндік құнының артуына әкеледі.

Теориялық талдау. Фосфорит кендерінде фторapatиттен басқа фторгидраксил-корбанатапатит, франколит(штаффелит),курскит, глауконит (гидратталған силикат-тогықтары бар), кальцит, лимонит, диломит, магний, силикат, каолин, пирит, кварц, дала шпаты, гранит, т.б және органикалық заттар болады. Фосфорит кендері майда дәнді (қабатталып орналасқан), желвак (томпақ үйінді түрінде-конкреция), ұлутас (қабық,сыртқы қабық)және қалдық таралған (шашыранды) түрінде кездеседі.Апатит кен орындары негізінен магмалық (балқыған)пайда болған,ал фосфориттік-түнбалық. Қазақстанда фосфорит кендері Қаратау аймағында және Ақтөбе облысында Шилісай массивінде орналасқан. Қазіргі кезде Қаратау фосфоритті пайдаланылуда.Фосфорит майда дәнді қабатталып жатқан, тығыз, қатты, тақталы, қара-сұрдан қара түсті жыныс. Қаратау қойнауында 45 кен мекен жайлары бар. Бассейннің өндірістік ресурстік рерурсы (80%) негізінен 5 мекен жайында: Жаңатас, Көкжон, Көк су, Ақсай және Шолақтау. Осы кенді мекен жайындағы фосфорит қоры шамамен 1260 млн. тонна Ақсай, Шолақтау, Көкжон мекен жайындағы фосфорит қуаты 5-тен 15-20м дейін, ал Жаңатас, Көксу -

5-25м.

Кендердің көбінесінің фосфатты заттары – фторкарбанатапитит. Тек Шолақтау кенінің метаморфизделген (құрылысы мен құрамының өзгеруі) рудаларында фторапатит бар. Фосфориттегі фосфаттық заттар фторкарбанатапитит немесе оның апатитпен араласы. Олардағы СаО:Р₂О₅ қатынастағы фосфор атомының 8-15% көміртек атомының алмасуы мүмкін , сондықтан минерал дейін өзгеруі мүмкін.

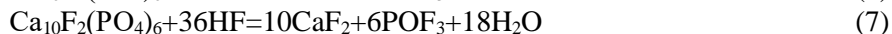
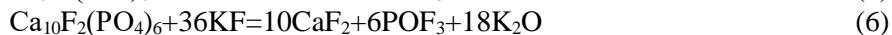
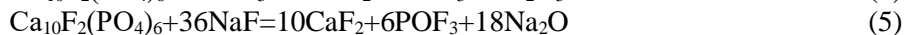
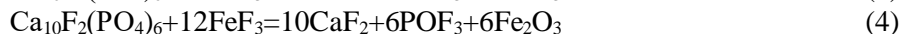
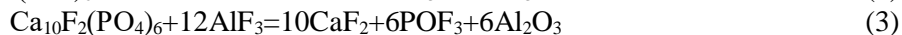
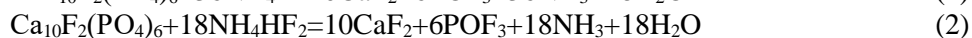
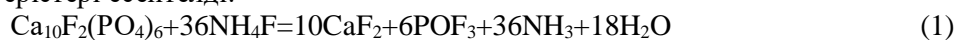
Фосфорит рудасының кен орны Тараз қаласы маңындағы Қаратау өңірінде орналасқан. Қаратау фосфориті ең ірі және бағалы кен орны. Қордың 75%-ті мына кен орындарында жиналған: Ақсай, Түйесай, Жаңатас, Шолақтау және Көксу. Қаратау бассейнінің фосфатты кендерінің құрамында 10%-дан 30%-ға дейін Р₂О₅, 1,05% Fe₂О₃, 1,37% Al₂О₃, 37,3% СаО, 1,35% MgO, 2,79% F, 4,66% СО₂ бар. Ерімейтін қалдық 19,98%.

Қазіргі таңда Қазақстанда төменсапалы фосфатты шикізаттардың үлкен қоры бар, оларды дәстүрлі технологиялық әдістермен өңдеу өте қиын. Бұл осы фосфориттердің күрделі минералогиялық құрамына байланысты, сондықтан бастапқы кеннің химиялық және минералогиялық құрамын егжей-тегжейлі зерттеу, шикізатты термиялық дайындау және оны соңғы өнімге өңдеу процестерін терең зерттеу қажет. Бұл төмен сапалы фосфат шикізатын өңдеудің жана дәстүрлі емес тәсілдерін іздеуді өзекті етеді /1/. Төмен сапалы фосфатты шикізаттарды өңдеудің болашақты тәсілі - одан фосфор оксифторидін алу болып табылады. Фосфор оксифториді – конденсация температурасы - 37⁰С болатын газ тәрізді зат, түссіз, ылғалды ауада немесе суда гидролизденеді /2/. Алынған газды гидролиздеу арқылы фосфаттарға өңдеуге болады, ал гидролиз кезінде пайда болған сутегі фторидін фосфор оксифторидін алу үшін пайдалануға болады.

Тәжірибелік бөлім. Масс-спектрометриялық талдау жүргізу үшін дикальцийфосфат (х.т.), үшкальцийфосфат (х. т.) және аммоний фториді (х. т.), ал зертханалық зерттеулер үшін - сапасы төмен Қаратау фосфориттері қолданылды.

Ұсынылған зерттеудің негізгі әдісі - эксперименттің еркін ассоциативті аспаптық әдісі, ол ең қол жетімді және тиімді әдістердің бірі болып табылады. Зерттеудің теориялық және қолданбалы нысандарының негізінде төменсапалы фосфатты шикізаттарды өңдеудің ғылыми негізделген физика-химиялық және технологиялық негіздерін жасауға болады. Ғылыми зерттеулер заманауи зертханалық жабдықтарды қолдану арқылы жүргізілді. Бастапқы және қосалқы шикізатты, алынған өнімдер мен материалдарды талдау қазіргі заманғы физикалық және физика-химиялық зерттеу әдістерін қолдану арқылы жүргізілді. Салыстырмалы талдау зерттеу нәтижелерін математикалық өңдеуді қолдану арқылы жүргізілді.

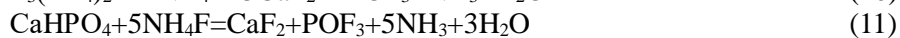
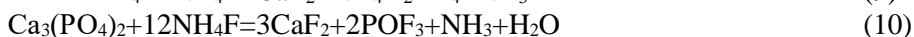
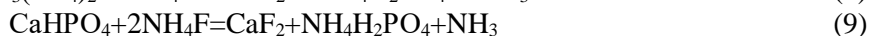
Нәтижелер және оларды талқылау. Жаңа технологияны әзірлеу болашағын анықтау мақсатында фосфат шикізатын фторидті өңдеу кезінде мүмкін болатын кейбір реакцияларға Темкин –Шварцман әдісімен термодинамикалық талдау жүргізілді /3/. Фосфор оксифторидін қалыптастыру үшін кальцийфторапатиттің аммоний, алюминий, темір, натрий, калий және сутегі фторидтерімен өзара әрекеттесу реакциялары үшін изобарно-изотермиялық потенциалдың өзгерістері есептелді:



Есептеулерді талдау (1) және (2)-ші реакциялар ең ықтимал екенін көрсетті. Бұл реакциялар үшін ΔG_T^0 мәні 273К-де температурада оң мән болады. Температураның жоғарылауымен ΔG_T^0 мәні төмендейді және сәйкесінше 532 және 647К температурада нөлге тең болады, яғни бұл реакциялар сәйкесінше 532 және 647К-нен жоғары температурада мүмкін болады. Кальцийфторапатиттің алюминий, темір, натрий және калий фторидтерімен өзара әрекеттесу реакциялары 2000К-нен жоғары температурада термодинамикалық мүмкін болады. Сондықтан бұл реакциялар іс жүзінде мүмкін емес. Кальцийфторапатиттің сутегі фторидімен өзара әрекеттесу реакциялары үшін 257К-де төмен температурада ΔG_T^0 теріс мәнге ие. Сондықтан 257К-нен жоғары температурада бұл реакцияның жүруі термодинамикалық мүмкін емес. Есептелген мәліметтерден көретіміз, фосфат шикізатын фторидті өңдеу үшін ең тиімді

реагенттер аммоний фторидтері болып табылады.

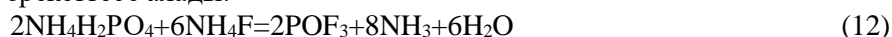
Фосфат шикізатын фторидті өңдеу үшін ең тиімді реагентті анықталғаннан кейін реакция бойынша кальций фосфаттарының аммоний фторидімен әрекеттесу мүмкіндігі зерттелді:



Бұл реакцияларды термодинамикалық талдау да Темкин-Шварцман әдісімен жүргізілді.

Термодинамикалық есептеулердің нәтижелері ең термодинамикалық мүмкін реакциялар (8) және (9) екенін көрсетті. Бұл реакциялар үшін ΔG_T^0 сәйкесінше 246К және 155К температурада теріс болады, ал (10) және (11)-ші реакциялар термодинамикалық тұрғыдан 515К және 533К температурада ғана мүмкін болады.

(8) және (9)-шы реакциялар нәтижесінде пайда болған моноаммонийфосфаты бойынша аммоний фторидімен де әрекеттесе алады:



Термодинамикалық есептеулер (12)-ші реакцияның 581К-нен жоғары температурада термодинамикалық тұрғыдан мүмкін болатындығын көрсетті.

Кальций фосфаттарының аммоний фторидімен өзара әрекеттесуі кезінде мүмкін болатын реакцияларды термодинамикалық талдау негізінде (8) және (9) реакциялар бойынша моноаммонийфосфатының түзілуі реакциясы, ары қарай (12)-ші реакция бойынша фосфор оксифторидінің түзілу реакциялары басымды жүреді деп болжауға болады.

Кальций фосфаттарының аммоний фторидімен өзара әрекеттесу механизмі туралы түсінікті растау үшін келесі үлгілерге масс-спектрометриялық талдау жүргізілді: №1 үлгі (аммоний фторидінің артық мөлшерімен араласқан дикальцийфосфаты) және №2 үлгі (аммоний фторидінің артық мөлшерімен араласқан үшкальцийфосфаты).

Үлгілерді термиялық өңдеу кезінде бу-газ фазасының құрамын зерделеу жоғары температуралы зерттеулер жүргізу үшін қайта жаңартылған МСХ-3А масс-спектрінде жүргізілді. Зерттеудің температуралық диапазоны 0÷1350⁰С. Тәжірибе жағдайында масс-спектрлерді тіркеу бірқатар изотемпературалық ұстамалары бар температураның сатылы көтерілуі кезінде жүргізілді. Температуралық режим ВРТ-2 блогымен реттелді. қолдады.

№1 үлгіні зерттеу кезінде пеш блогын қыздырмай тұрғанда масс-спектрге $m/e = 16, 17, 19$ және 20 болатын, NH_2^+ , NH_3^+ , F^+ және HF^+ иондарына сәйкес келетін иондардың токтар тіркелгені анықталды. Шамасы, эксперимент жағдайында аммоний фторидін сублимациялау үшін масс-спектрометрдің иондық көзінің катодының жылу сәулесі жеткілікті болды. Қарсыласу пеші қосылған кезде реакторды жылыту иондық токтардың қарқындылығын арттырады. Сонымен, 360⁰С-ден жоғары температурада масса спектрінде $m/e = 104, 85$ және 69 бар иондық токтар пайда болады, олар POF_3^+ , POF_2^+ және PF_2^+ -ге сәйкес келеді. Температура 550С-ге дейін көтерілген кезде масс-спектрде $m/e = 66, 50$ және 47 иондық токтар тіркеледі. Белгіленген иондар POF^+ , PF^+ и PO^+ -ке сәйкес келеді.

Эксперимент кезінде шыңдардың қарқындылығы мен белгіленген иондар арасындағы қатынастар температура мен уақытқа байланысты өзгеріп, 650÷750⁰С температура диапазонындағы қарқындылық деңгейіне жететіні анықталды.

POF_3^+ , POF_2^+ , POF^+ , PF_2^+ , PF^+ және PO^+ ион токтарының масс-спектрінде тіркеумен бір жағынан HF^+ және F^+ ион токтарының қарқындылығы айтарлықтай төмендейді, ал екінші жағынан $m/e = 17$ және 18 (OH^- және H_2O^+ иондары) фондық иондардың қарқындылығы аздап артады, бұл (10) немесе (11)-ші реакциялардың жүруін растауы мүмкін.

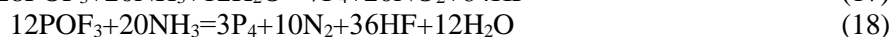
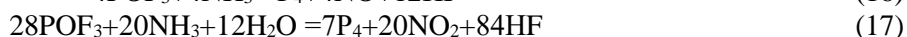
№2 үлгіні масс-спектрометриялық зерттеу көрсеткендей, бу-газ фазасының құрамының сапалық көрінісі негізінен №1 үлгіге сәйкес келеді. Маңызды айырмашылық фосфор оксифторидінің бу-газ фазасында пайда болуымен байланысты иондық токтарды тіркеудің қарқындылығы мен температуралық аралығында байқалады. Сонымен, №2 үлгі үшін тиісті иондардың масс-спектрінде тіркеу 200⁰С-ге жоғары, ал шыңдардың қарқындылығы бір шама төмен. №2 үлгінің масса спектріндегі POF_3^+ , POF_2^+ және PF_2^+ иондық токтарының максималды қарқындылығы 1000÷1150⁰С температура диапазонында тіркеледі. №2 үлгі үшін $m/e = 19$ және 20 (F^+ және HF^+) бар иондық токтардың қарқындылығының төмендеуі шамалы.

(8)-(12)-ші реакцияларды термодинамикалық талдау негізінде ұсынылған кальций фосфаттарының аммоний фторидімен өзара әрекеттесу механизмін растау NH_3^+ және NH_2^+ сәйкес келетін иондық токтардың қарқындылығының OH^- және H_2O^+ фондық токтарының өзгермеуімен салыстырмалы төмен температурада басым өсуі болып табылады, бұл (8) және (9) реакциялардың басым жүруін көрсетеді. 650°C -ден жоғары температурада фосфор оксифторидіне және оның сынықтарына сәйкес келетін иондық токтардың қарқындылығының артуы (12)-ші реакцияның басым жүретінін көрсетеді.

Жүргізілген зерттеулер кальций фосфатының аммоний фторидімен өзара әрекеттесуі (10) және (11)-ші реакциялар бойынша екі сатыда жүреді, бірінші сатыда (8) және (9)-шы реакциялар бойынша аммоний фосфаты түзіледі, ал екінші сатыда – неғұрлым жоғары температураларда – түзілген фосфат аммоний фторидімен әрекеттесуі (12)-ші реакция бойынша фосфор оксифториді түзіледі деп қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Зертханалық жағдайда кальций фосфаттарының аммоний фторидтерімен өзара әрекеттесу механизмі мен кинетикасы зерттелді. Жүргізілген тәжірибелік зерттеулер, фосфордың фосфор оксифториді түрінде айдалу дәрежесі 98% -ға жетуі мүмкін екенін көрсетті.

Фосфор оксифторидін таза фосфорға қайта өңдеу мүмкіндігін анықтау үшін фосфор оксифторидінен элементарлы фосфор алу реакцияларына термодинамикалық талдау жүргізілді:



Термодинамикалық есептеулердің нәтижелері (14) және (18)-ші реакциялардың термодинамикалық ықтималдығы жоғары екенін көрсетті. Термодинамикалық тұрғыдан бұл реакциялар сәйкесінше 817°C және 637°C температурада жүруі мүмкін.

Осылайша, төмен сапалы фосфат шикізатын өңдеудің біз ұсынатын әдісі фосфат шикізатын бейорганикалық реагенттермен қоспада термиялық өңдеуден тұрады, содан кейін газдардан элементарлы фосфор алудан тұрады. Термоөңдеу температурасын төмендету және өнімнің сапасын жақсарту мақсатында фосфат шикізаты (1) және (2)-ші реакциялар бойынша стехиометриялық мөлшердің $110\text{-}200\%$ артық алынған аммоний фторидтерімен өңделеді. Аммоний фторидінің мөлшері стехиометриялықтан 200% -дан жоғары болған кезде фосфордың айдалу дәрежесі күрт артады, бұл өз кезегінде газдарды тасымалдау мен тазартуды қиындатады. Ал аммоний фторидінің стехиометриялық мөлшері 110% -дан төмен болған кезде аммоний фторидінің айдалу жылдамдығы фосфор оксифторидінің түзілу процесінің жылдамдығынан жоғары болады, сонымен қатар аммоний фторидінің неғұрлым төмен мөлшерінде фосфор оксифторидінің шығымы күрт төмендейді.

Термоөңдеуді $300\text{-}600^\circ\text{C}$ кезінде жүргізу ұсынылады, өйткені температураның 600°C -ден жоғары көтерілуі фосфор оксифторидінің шығу дәрежесіне елеулі әсер етпейді. 300°C -ден төмен температурада процестің жылдамдығы күрт төмендейді, яғни, фосфор оксифторидінің шығу деңгейі төмендейді. Алынған газдар $100\text{-}200^\circ\text{C}$ -ге дейін салқындатылады және қатты қоспалардан тазартылады. Алынған газдарды 100°C -ден төмен температураға дейін салқындатқан кезде су буларының конденсациясы жүреді, ол қоспаның ылғалдылығының жоғарылауына әкеледі, бұл өз кезегінде қоспаны бөлу процесін нашарлатады. 200°C -де жоғары температурада аммоний фториді буланады.

Содан кейін тазартылған газдарды алдымен $640\text{-}1000^\circ\text{C}$ -ге дейін қыздыру ұсынылады, содан кейін өндірістік фосфорды тұндыру мақсатымен $400\text{-}250^\circ\text{C}$ -ге дейін салқындату ұсынылады. 640°C -ден төмен температурда қыздырған кезде фосфордың тотықсыздану жылдамдығы күрт төмендейді, ал 1000°C -ден жоғары температурада энергия шығындары артады. Салқындату режиміне келетін болсақ, 400°C -ден жоғары температурада фосфор газы конденсацияланбайды. 250°C -ден төмен температурада аммоний фториді тұнады, бұл өндірістік фосфордың ластануына әкеледі.

Фосфор тұндырылғаннан кейін қалған газға стехиометриялық мөлшерде аммоний фторидінің түзілу реакциясы үшін қажет аммиак қосылады, газдар $100\text{-}180^\circ\text{C}$ -ге дейін

салқындатылады және аммоний фториді тұндырылып, процестің басына қайтарылады. Санитарлық тазалаудан кейін қалған газдар атмосфераға шығарылады.

Қорытынды. Термодинамикалық есептеулердің, масс-спектрометриялық және зертханалық зерттеулердің нәтижелері төмен сапалы фосфат шикізатын элементарлық фосфорға өңдеу мүмкіндігін дәлелдеді. Процестің оңтайлы параметрлері анықталды және төменсапалы фосфатты шикізаттарды өңдеу технологиясы ұсынылды.

Төмен сапалы фосфат шикізатын өңдеудің ұсынылған технологиясы экологиялық және экономикалық мәселелерді шешуге мүмкіндік береді. Бір жағынан, ұсынылған технология төмен сапалы фосфат шикізатын өңдеуге және шламның пайда болуын болдырмауға мүмкіндік береді, екінші жағынан энергия шығындарының едәуір төмендеуіне әкеледі.

Әдебиеттер тізімі:

1 Ардашникова Е.И. Неорганические фториды. Соросовский образовательный журнал. 2000. Т.6. №8. с.54-60.

2 Рысс И.г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. -718с.

3 Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392с.

Аннотация: В настоящее время в Казахстане имеются большие запасы низкокачественного фосфатного сырья, переработка которых традиционными технологическими приемами затруднена. Это связано с сложным минералогическим составом этих фосфоритов, что требует детального изучения химического и минералогического состава исходной руды, глубоких исследований процессов термической подготовки сырья и переработки его на конечный продукт. Это делает актуальным поиск новых нетрадиционных способов переработки низкокачественного фосфатного сырья. Одним из путей переработки низкокачественного фосфатного сырья, позволяющим упростить процесс и улучшить качество фосфатов по сравнению с электротермическими и кислотными способами, является получение из него оксифторида фосфора с дальнейшей переработкой его на элементарный фосфор. Доказана возможность, определены оптимальные параметры и разработана технология переработки низкокачественного фосфатного сырья в элементарный фосфор.

Ключевые слова: низкокачественное фосфатное сырье, оксифторид фосфора, фториды аммония, желтый фосфор, термодинамический, масс-спектрометрический анализ.

Abstract: Presently there are large stocks of low-grade phosphate raw materials in Kazakhstan. This raw material processing by traditional techniques is hindered. It is related to the complex mineralogical composition of these phosphorites, what requires the detailed studying the chemical and mineralogical composition of ores, deep investigations of raw material thermal preparation and its processing into a target product. That actualizes a search of new alternative methods of low-grade phosphate raw material processing. Phosphorus oxyfluoride obtaining from these raw materials with following processing into elemental phosphorus is one of ways of low-grade phosphate raw material processing, allowing to simplify a process and to improve phosphates quality compared to ones produced by dry- and wet-processes. The results of thermodynamic calculations have shown that the most effective reagents for fluoride processing of phosphate raw materials are ammonium fluorides. In the future, optimal parameters will be determined and a technology for processing low-quality phosphate raw materials into elemental phosphorus will be developed.

Key words: low-quality phosphate raw materials, phosphorus oxifluoride, ammonium fluorides, yellow phosphorus, thermodynamic, mass spectrometric analysis, tyumen, tyumenbasy, mynbasy, tarkhan, divamir.