

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

И ОЦЕНКА ЕЁ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Н.В. Шульга, к.х.н.

Показано, что при оценке реакционной способности и агрохимической эффективности фосфатного сырья, частично разложенного кислотой, необходимо принимать во внимание механизм извлечения фосфора из твердой фазы в раствор.

Истощение богатых месторождений фосфатного сырья и необходимость вовлечения в производство удобрений низкосортных и трудно обогатимых фосфоритов с высоким содержанием химически активных примесей требует разработки новых технологий или внесения определенных изменений в известные технологические схемы. Исходя из конкретной ситуации, сегодняшние производители фосфорных удобрений выбирают наиболее подходящие для себя варианты. Можно упомянуть такие приемы, как смешивание высококачественного апатита с низкосортным фосфоритом [1], частичную замену серной и фосфорной кислот азотной при разложении фосфатного сырья [2, 3] или подачу в реактор неполной нормы кислоты [4]. При этом следует отметить, что при получении H_3PO_4 возможности смешивания сырья различного качества ограничены содержанием нежелательных примесей в низкосортной добавке, а замещение стандартных реагентов азотной кислотой не может получить широкого распространения из-за высокой гигроскопичности конечного продукта. В то же время частичное разложение фосфоритов неполной нормой фосфорной или серной кислот или их смесью и получение удобрения, содержащего фосфаты с разной растворимостью и доступностью для растений, может практиковаться без особых ограничений. Считается [5], что продукт, содержащий не менее 50% общего фосфора в водорастворимой форме, по агрохимической эффективности не слишком уступает стандартному фосфорному удобрению.

Как правило, для анализа исходного фосфатного сырья и продуктов его переработки используется известная методика [6], согласно которой извлечение фосфора из твердой фазы в раствор слабой кислоты или комплексообразователя проводится в условиях фиксированного жидко-твердого отношения ($Ж:Т = const$). Ранее было показано [7], что методика [6] не учитывает механизм химических превращений, протекающих при извлечении фосфора из его трудно растворимых соединений, что может стать источником ошибочных выводов, порой противоречащих законам химической термодинамики. Противоречие снимается, если при сравнении реакционной способности образцов

фосфатного сырья различного происхождения от условия $J:T = \text{const}$ перейти к условию $P:V = \text{const}$ [7,8].

В этой связи напрашивается предположение, что использование рекомендаций [6] является возможной причиной отмеченного авторами [9] несоответствия между содержанием доступного фосфора в частично разложенных фосфоритах и их агрохимической эффективностью. Определенные сомнения вызывает также весьма распространенное, но ничем не подкрепленное мнение [10], что в процессе обработки фосфатного сырья неполной нормой кислоты деформация кристаллической структуры неразложившейся части фторапатита приводит к увеличению его реакционной способности и, соответственно, доступности для корневой системы растений. При этом, однако, обращает на себя внимание тот факт, что в частично разложенных фосфоритах разница между водорастворимым и усвояемым фосфором может быть минимальной [11], что явно не соответствует экстракционной способности используемых реагентов [7].

Целью настоящей работы является выбор научно обоснованного подхода при анализе фосфатного сырья, частично разложенного (активированного) кислотой.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил фосфорит Марокко с содержанием P_2O_5 и CO_2 , равным 35.63% и 2.4% мас., соответственно, и мольным отношением $PO_4^{3-} : CO_3^{2-} = 10:1.1$.

Разложение фосфорита (размер частиц -0.1 мм) проводили соляной кислотой при комнатной температуре и постоянном перемешивании в закрытой двугорлой колбе, снабженной газоотводной трубкой, погруженной в раствор щелочи. Заданное жидко - твердое отношение $J:T \sim 2:1$ (млг⁻¹) в реакционной системе поддерживали добавлением дистиллированной воды к требуемой порции кислоты. В отдельной серии опытов для удобства измерений (контроль показателя pH) жидко-твердое отношение увеличивали до $J:T=3:1$. Норма соляной кислоты (W_n , % от стехиометрии полного разложения основных компонентов сырья) с концентрацией 5.5 моль·л⁻¹ регулировалась таким образом, чтобы доля водорастворимого фосфора (P_v/P_o ,%) в его общем количестве в активированном продукте составляла от 30% до 85%. Для расчета величины W_n использовались ранее полученные данные об удельном расходе ионов H^+ на извлечение единицы полезного вещества (моль элементарного фосфора) из марокканского фосфорита [7]. Для снижения пенообразования исходное сырье загружали в реакционную колбу порциями. Через время $\tau=15$ мин после подачи последней порции фосфорита суспензию переносили в чашку Петри и сушили, постепенно поднимая температуру сушки от 30°C до 80°C, после чего

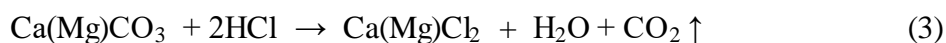
сухую массу измельчали, тщательно перемешивали, дополнительно просушивали и анализировали.

При том, что полученный Н-активированный продукт гигроскопичен и работа с ним требует соблюдения определенных правил, использование соляной кислоты позволяет проводить разложение фосфатного сырья с высокой скоростью и контролировать поведение исходной твердой фазы без внесения каких-либо изменений в ранее отработанную методику [7].

Для выделения нерастворимого остатка из активированного фосфорита готовые образцы обрабатывали при постоянном перемешивании в течение 30 мин дистиллированной водой с температурой 20-25°C при жидко-твердом отношении Ж:Т=25:1, мг⁻¹. После отстаивания суспензии нерастворимый остаток количественно переносили на бумажный фильтр, промывали, сушили и анализировали на содержание P₂O₅. Извлечение фосфора из исходного фосфорита, Н-активированных образцов и их нерастворимой части проводили раствором лимонной кислоты (ЛК) с содержанием сухого вещества 2% при отношении P:V=140:100, мг⁻¹. В отдельной серии опытов величину P:V при лимоннокислой экстракции варьировали от P:V=70:100 до 560:100 (мг⁻¹). Для извлечения фосфора в условиях P:V=140:100 (мг⁻¹) использовался также водный раствор трилона Б (ЭДТА) с концентрацией 0.2 г-экв⁻¹.

Следует отметить, что при кислотной активации фосфатного сырья одновременно протекает несколько химических процессов. Наряду с переходом в легко доступную форму фосфатной составляющей происходит разложение карбонатной примеси, что приводит к изменению мольного отношения PO₄³⁻ : CO₃²⁻ в конечном продукте, а также его нерастворимой части. На практике это означает снижение расхода кислоты при извлечении фосфора из фторпатита, не разложившегося при активации, и увеличение его усвояемой доли, хотя природа исходного фосфатного вещества при этом остается неизменной. Кроме того, при глубоком взаимном прорастании компонентов фосфатного сырья избирательное разложение карбонатной примеси способствует увеличению пористости и удельной поверхности твердой фазы, в том числе за счет её самодиспергирования под действием выделяющегося углекислого газа. В дальнейшем это может облегчить переход микрочастиц нерастворимого остатка активированного сырья в коллоидное состояние, что увеличивает их подвижность и вероятность разложения корневой системой растений. Судя по всему, перечисленные факторы наряду с достаточным количеством легко усвояемого фосфора, необходимого растениям на начальной стадии развития, обуславливают высокую агрохимическую эффективность частично разложенных фосфоритов.

В общем случае процессы, протекающие при активации соляной кислотой основных компонентов фосфатного сырья, можно представить уравнениями:



Очевидно, что условия разложения (концентрация кислоты и температура в зоне реакции) определяют, какое из основных химических превращений [уравнения (1,2)] является доминирующим.

Результаты ИК-спектроскопического анализа образца, активированного соляной кислотой, представлены на рис. 1 (ИК-спектрометр с Фурье-преобразователем фирмы МІДАС, серия М2000, разрешение прибора 4 см^{-1} , таблетки с KBr). Они подтверждают образование кислой соли [уравнения (1,2)] и разрушение карбонатной примеси [уравнение (3)] при H-активации фосфорита.

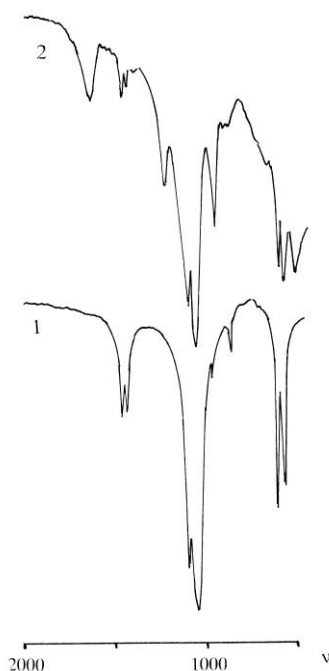


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и активированного соляной кислотой ($\alpha \sim 35\%$) марокканского фосфорита (2);
 ν – волновое число, см^{-1} .

В ИК-спектрах частично разложенного образца (рис.1) появляется полоса характеристического колебания δ (ОН) аниона H_2PO_4^- с частотой $\nu \sim 1220 \text{ см}^{-1}$ и

наблюдается заметное уменьшение интенсивности колебаний с частотами $\nu \sim 1455 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \sim 1430 \text{ см}^{-1}$, принадлежащих карбонатной примеси.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, излучение $\text{CuK}\alpha$, программный пакет "WinXpow", Version 1.04, Jan.–1999; база рентгенографических порошковых стандартов "JCPDS PDF2", Version 1.21, May – 1999) образцы фосфатного сырья, обработанные соляной кислотой, представляют собой смесь кристаллических модификаций двойной соли $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, неразложившегося фторапатита и хлорида кальция. При норме расхода кислоты $W_{\text{H}} \sim 100\text{--}110\%$ и степени разложения фосфатной компоненты $\alpha > 70\%$ возможно появление небольшого количества гидрофосфата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его содержание заметно возрастает при нарушении температурного режима сушки пульпы или её частичной нейтрализации аммиаком.

Отсутствие среди конечных продуктов разложения нерастворимых соединений [уравнения (1-3)], способных образовывать трудно проницаемые корки и блокировать поверхность непрореагировавшей твердой фазы (небольшое количество флюорита общую картину не меняет), обеспечивает высокую скорость протекания реакций. Основной химический процесс заканчивается в течение $\tau \sim 15\text{--}20$ мин, и дальнейшее увеличение времени контакта реагентов не приводит к существенному изменению показателя pH суспензии и степени разложения (α , %) сырья (рис. 2).

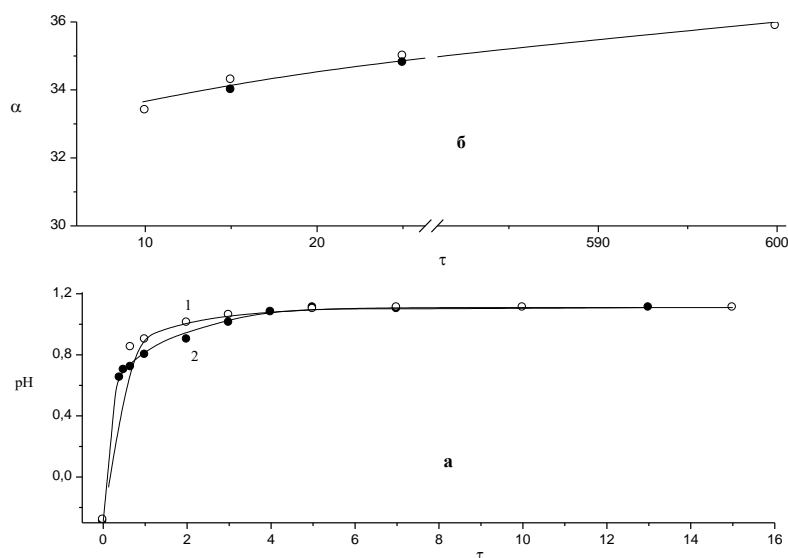


Рис. 2. Кинетические кривые разложения исходного (1) и механически активированного (2) фосфорита соляной кислотой при норме её расхода $W_{\text{H}} = 55\%$ и $\text{Ж:Т} = 3:1$; α – степень разложения фосфорита; τ – время, мин.

В данном случае под степенью разложения $\alpha = P_B/P_0$ (%) понимается относительное содержание водорастворимого фосфора (P_B , % мас.) от его общего содержания (P_0 , % мас.) в активированном образце.

Образование хорошо растворимых продуктов [уравнения (1-3)] приводит к тому, что механическая активация фосфорита в планетарной мельнице не оказывает заметного влияния на скорость и степень его разложения (рис. 2, табл.1).

Таблица 1. Эффективность солянокислой активации марокканского фосфорита.

№, п/п	Расход кислоты W_H , %	рН пульпы	Характеристики Н-активированного фосфатного сырья		
			Общий фосфор, % мас.		P_B/P_0 , %
			P	P_2O_5	
Исходный фосфорит					
1	55	0.67	12.84	29.40	40.7
2	82	0.06	11.29	25.85	62.2
3	110	-0.30	10.31	23.61	85.7
Механически активированный фосфорит					
5	55	0.77	12.72	29.13	39.4
6	82	0.05	11.43	26.18	59.5
7	110	-0.30	10.40	23.82	83.0

Необходимо отметить, что из-за возможной ретроградации дигидрофосфат-иона до гидрофосфата при сушке образцов величина α в случае высокой нормы расхода кислоты W_H в действительности может несколько превышать экспериментально найденное значение $\alpha = P_B/P_0$.

При том, что в литературе отсутствуют данные о растворимости двойной соли $CaCl_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, найденная нами концентрация фосфора в насыщенном водном

растворе указанного соединения составила $c_p \sim 16.5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (20-25°C), что равносильно его общему содержанию не менее 400 мг в аликвоте 25 см³. Поскольку в нашем случае массовая доля фосфора в образцах не превышала 13% (табл.1), отношение Ж:Т = 25:1 (млг⁻¹) при водной экстракции можно считать достаточным для полного извлечения легко доступного фосфора из фосфатного сырья, активированного соляной кислотой.

На рисунке 3 в координатах рН– τ показаны кинетические кривые разложения лимонной кислотой исходного, Н-активированного фосфорита и нерастворимых остатков, выделенных из образцов с разной степенью активации. В таблице 2 приведены важнейшие характеристики фосфатных экстрактов.

Таблица 2. Лимоннокислая экстракция фосфора из исходного фосфатного сырья и нерастворимых остатков активации ($P:V=140:100 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, $\tau=30 \text{ мин}$).

№ п/п	Образец	Характеристики экстракта		
		рН	$c_p, \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$	$V_H,$ моль Н:моль ⁻¹ Р
1	Исходный фосфорит	2.69	0.32	2.65
2	Механически активированный фосфорит	2.70	0.35	2.45
3	Н-активированный фосфорит ($\alpha = 49.8\%$)	2.38	0.81	-
4	Нерастворимый остаток активации ($\alpha = 29.7\%$)	2.50	0.25	2.14
5	Нерастворимый остаток активации ($\alpha = 39.4\%$)	2.57	0.33	2.00
6	Нерастворимый остаток активации ($\alpha = 49.8\%$)	2.51	0.26	2.08
7	Нерастворимый остаток активации ($\alpha = 62.2\%$)	2.54	0.30	2.00
8	Нерастворимый остаток активации ($\alpha = 73.6\%$)	2.53	0.30	1.96
9	Нерастворимый остаток активации ($\alpha = 82.7\%$)	2.51	0.36	1.66

* α - степень разложения фосфорита

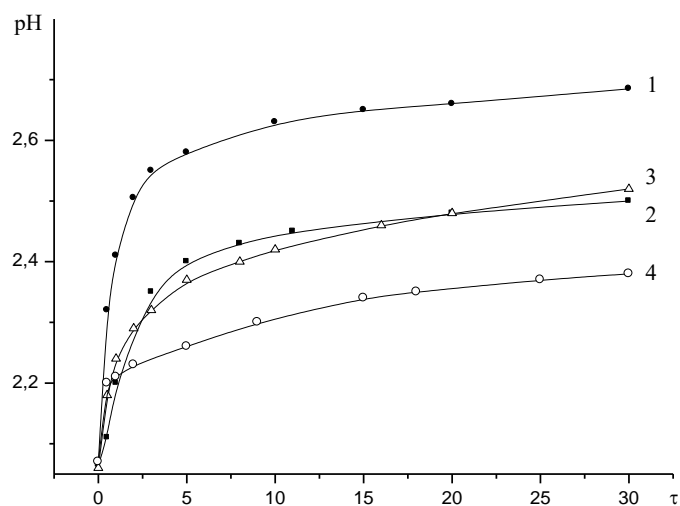


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения фосфора лимонной кислотой из исходного фосфорита (1), нерастворимых остатков образцов со степенью разложения $\alpha = 29,7\%$ (2), $\alpha = 73,7\%$ (3) и Н-активированного фосфорита со степенью разложения $\alpha = 49,8\%$ (4); τ – время, мин.

Величина ν_{H} (моль H^+ ·моль⁻¹ Р) аналогично [7] представляет собой удельный расход протонов (одноосновной кислоты) при извлечении фосфора из твердой фазы в раствор и позволяет делать определенные выводы о её химическом составе. Так, показатель ν_{H} , равный 2.0 моль H^+ ·моль⁻¹ Р или превышающий указанное значение, может рассматриваться как доказательство того, что неразложившаяся часть фосфорита представляет собой исходное сырье с различной степенью декарбонизации. При значении $\nu_{\text{H}} < 2.0$ моль H^+ ·моль⁻¹ Р, как это характерно при степени активации $\alpha > 70\%$ (табл.2), можно говорить о появлении в конечном продукте гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержание которого, согласно данным количественного рентгенофазового анализа, может составлять не менее 5%.

Кинетические закономерности разложения нерастворимых остатков активированного сырья (кривые 2, 3, рис. 3) и характеристики полученных экстрактов (табл. 2) позволяют утверждать, что деформация кристаллической решетки неразложившегося остатка фторapatита, возможная при кислотной активации, в дальнейшем не оказывает существенного влияния на его растворимость в слабокислой среде, что соответствует законам химической термодинамики.

Обращает на себя внимание следующий факт. Кинетические кривые взаимодействия исходного фосфорита и нерастворимых остатков со слабой кислотой (кривые 1-3, рис.2) имеют форму, типичную для фосфатного сырья различного генезиса [7]. Более высокое

положение горизонтальной площадки (рН~2.65 для исходного сырья против рН~2.50 для нерастворимого остатка), отвечающей резкому снижению скорости основного химического процесса (кривые 1-3, рис.3), связано с дополнительным расходом ионов H^+ на разложение карбонатной примеси. При этом прекращение реакции [уравнения (1,2)] в случае Н-активированного фосфорита (образец №3, табл.2) при $pH < 2.4$ (кривая 4, рис.3) кажется малопонятным, поскольку указанный продукт содержит достаточное количество неразложившегося фторапатита.

Дополнительные вопросы возникают при анализе лимоннокислого экстракта образца №3 (табл.2). Так, найденная величина $c_p = 0.81 \text{ мг/мл}^{-1}$ близка к значению $c_p = 0.7 \text{ мг/мл}^{-1}$, которое обеспечивает образовавшийся при активации дигидрофосфат кальция – компонент двойной соли. При этом расчеты показывают, что при полном использовании возможностей слабокислого экстрагента концентрация фосфора в вытяжке должна составлять $c_p \sim 1.0 \text{ мг/мл}^{-1}$, однако на практике этого не наблюдается. Понять причины отмеченных расхождений позволяет анализ экстрактов, полученных при извлечении фосфора из образца №3 в широком интервале отношений P:V (рис. 4).

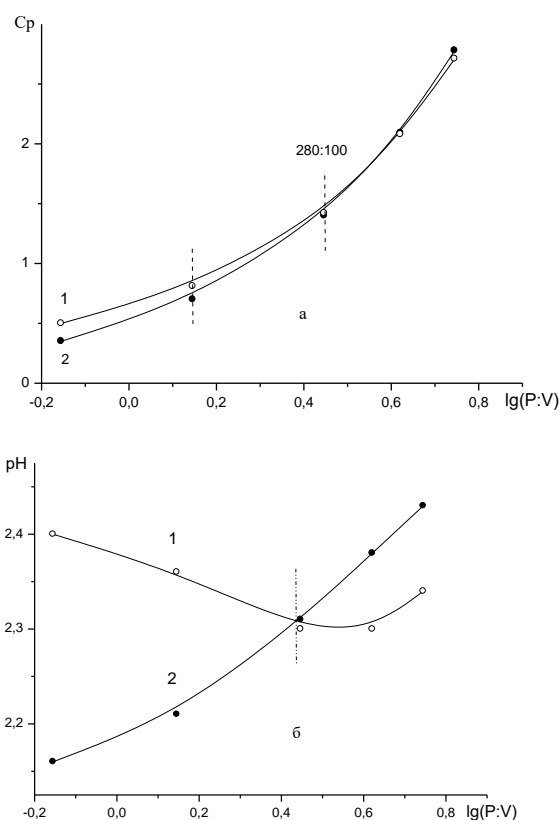


Рис. 4. Изменение концентрации фосфора (а) и показателя рН лимоннокислого экстракта (б) при извлечении фосфора из Н-активированного фосфорита (1) и его водорастворимой части (2);
P:V – отношение фосфор:объем экстрагента, мг/мл^{-1} ;
 c_p – концентрация фосфора в экстракте, мг/мл^{-1} .

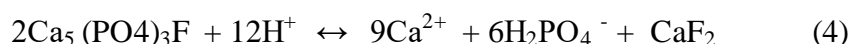
На рисунке 4а показано соотношение между экспериментально найденной величиной c_p (кривая 1) и концентрацией фосфора, поступившего в экстракт с двойной солью $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кривая 2). Экспериментальные данные (рис. 4а) позволяют утверждать, что основное количество P_2O_5 (не менее 80%) в слабокислых вытяжках представлено водорастворимым фосфатом, при этом его вклад в показатель c_p экстракта с увеличением отношения P:V становится абсолютным (рис. 4а).

Обращает на себя внимание следующий факт. Рост показателя c_p с увеличением отношения P:V при экстракции (кривая 1, рис. 4а) не отвечает симбатному изменению величины рН экстракта (кривая 1, рис. 4б), как это характерно для исходного фосфатного сырья [7]. Нельзя исключить, что причиной отмеченного расхождения является проявление буферных свойств экстракционной системы, представляющей, по сути, смесь кислот разной силы.

Влияние дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) на начальную величину рН 2%-ого раствора ЛК в широком интервале отношений P:V показано на рисунке 4б. Полученные данные (кривая 2, рис. 4б) позволяют утверждать, что с ростом степени разложения фосфорита следует ожидать увеличения показателя рН лимоннокислого экстракта. Однако на практике сложность химического состава Н-активированного сырья и совокупность превращений, протекающих в растворе экстрагента, не позволяют делать прогнозы относительно конечной величины рН вытяжки (кривая 1, рис. 4б).

Проанализируем причины, влияющие на способность лимонной кислоты извлекать фосфор из его трудно растворимых соединений.

Взаимодействие фторапатита со слабой кислотой в общем виде может быть представлено уравнением:



Очевидно, что в данном случае имеет место обратимый химический процесс, равновесные параметры которого определяются условиями проведения реакции. При этом все факторы, способствующие снижению концентрации ионов H^+ и, напротив, увеличению концентрации ионов Ca^{2+} и H_2PO_4^- в экстракционной системе, подавляют прямую реакцию [уравнение (4)].

Хотя цитрат кальция является мало растворимым соединением, его осаждение при $\text{pH} < 3$ (рис. 3) и смещение равновесия вправо [уравнение (4)] за счет удаления ионов Ca^{2+} из реакционной системы невозможно. При этом, как отмечалось выше, присутствие дигидрофосфат-ионов вносит определенные коррективы в показатель рН экстрагента, что

объясняется заметным различием констант диссоциации лимонной кислоты ($k_1 = 7.4 \cdot 10^{-4}$) и аниона H_2PO_4^- ($k_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$) [12].

Изменение показателя кислотности 2%-ого раствора ЛК в присутствии $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в координатах $\lg c_p - \text{pH}$ показано на рисунке 5а.

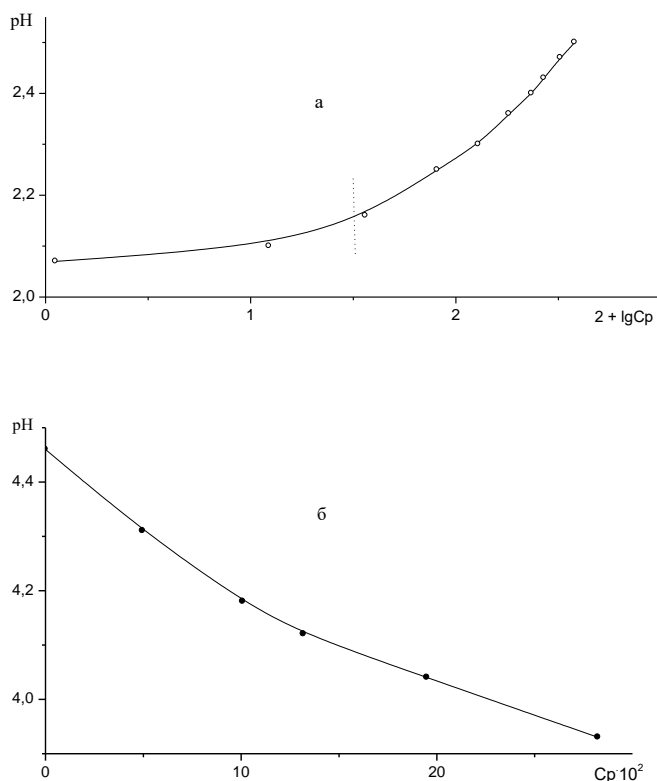


Рис. 5. Изменение показателя pH водного раствора лимонной кислоты (а) и трилона Б (б) в присутствии дигидрофосфата кальция; c_p – концентрация фосфора, $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Точка перегиба кривой (рис. 5а) отвечает $\text{pH} \sim 2.15$ и $c_p \sim 0.3 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Указанная величина c_p при экстракции в условиях $\text{P}:\text{V}=140:100$ ($\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) достигается при степени разложения фторапатита $\alpha \sim 22\text{-}24\%$. При извлечении фосфора из активированного сырья со степенью разложения $\alpha \sim 50\%$ начальный показатель кислотности экстракционной системы возрастает до $\text{pH} \sim 2.25$, что само по себе уменьшает её способность растворять неразложившуюся апатитовую компоненту сырья. Не стоит забывать, что дополнительный вклад в подавление экстракции [равнение (4)] вносят ионы Ca^{2+} и H_2PO_4^- , поступающие в раствор при диссоциации кислого фосфата кальция.

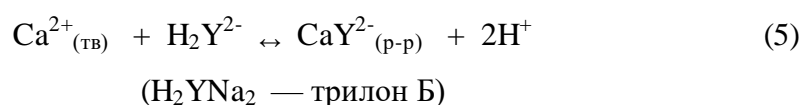
Замена лимонной кислоты трилоном Б при извлечении фосфора из Н-активированного фосфатного сырья показала, что разница между формами P_2O_5 разного уровня доступности остается незначительной за исключением образцов, степень разложения которых превышает $\alpha \sim 50\%$ (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительная характеристика водных и ЭДТА-экстрактов Н- активированного фосфорита.

Образец	Доступный фосфор	
	P _в /P _о , %	P _{ЭДТА} /P _о , %
1	29.7	31.7
2	49.8	49.4
3	55.9	58.2
4	87.6	98.4

Причина кажущейся инертности экстрагента-комплексообразователя в данном случае также связана с механизмом его действия.

При разложении фторпатита трилоном Б переход фосфат-ионов в растворенное состояние является вторичным процессом, сопутствующим основному:



Лимитирующим фактором превращения [уравнение (5)] является показатель кислотности раствора: связывание ионов Ca²⁺ в устойчивый ЭДТА-комплекс возможно при pH>4.0. Очевидно, что увеличение концентрации свободных ионов H⁺ в экстракционной системе препятствует комплексообразованию и, соответственно, извлечению фосфора из твердой фазы в раствор.

Изменение показателя pH раствора трилона Б (концентрация 0.2 г-эквл⁻¹) под влиянием дигидрофосфата кальция показано на рисунке 5б. Можно ожидать, что присутствие Ca(H₂PO₄)₂ в готовом продукте будет негативно сказываться на способности комплексообразователя растворять неразложившийся остаток Н-активированного сырья [уравнение (5)].

Как следует из расчетов, выполненных на основании полученных данных (рис. 5б), даже при относительно низкой степени активации фосфорита (α~15-20%) образовавшегося количества Ca(H₂PO₄)₂ вполне достаточно для подавления процесса комплексообразования [уравнение (5)]. Этот вывод подтверждают полученные экспериментальные данные (табл.3). Наблюдаемый рост P_{ЭДТА}/P_о относительно значений P_в/P_о (табл. 3) при высокой степени разложения фосфатного сырья связан, вероятно, с

наличием в конечном продукте некоторого количества гидрофосфата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это химическое соединение хорошо растворимо в слабокислой среде, которая создается в водном растворе ЭДТА- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (рис. 5б).

Представленные выше экспериментальные данные показывают, что при использовании стандартного подхода невозможно получить достоверную информацию о реакционной способности и, соответственно, агрохимической эффективности фосфоритов, частично разложенных кислотой. Возможно, в таком случае при анализе готовой продукции достаточно ограничиться определением доли водорастворимого фосфора в его общем количестве. При этом необходимые сведения о составе и реакционной способности неразложившегося остатка могут быть получены после его отделения от растворимой части активированного сырья.

При том, что в данной работе не ставилась задача изучить возможности методики [6] для предварительной оценки агрохимической эффективности широкого спектра продуктов разложения фосфатного сырья неполной нормой кислоты, есть все основания утверждать, что методика [6] требует внесения корректив в случае, когда конечный продукт содержит значительное количество дикальцийфосфата CaHPO_4 [4].

На рисунке 6 показана зависимость растворимости $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) от равновесной величины pH лимоннокислого экстракта. При выполнении данной серии опытов начальную величину pH_0 лимонной кислоты регулировали в интервале от $\text{pH}_0 = 1.88$ до $\text{pH}_0 = 3.01$, изменяя содержание сухого вещества в растворе от 4% мас. до 0.05% мас. соответственно.

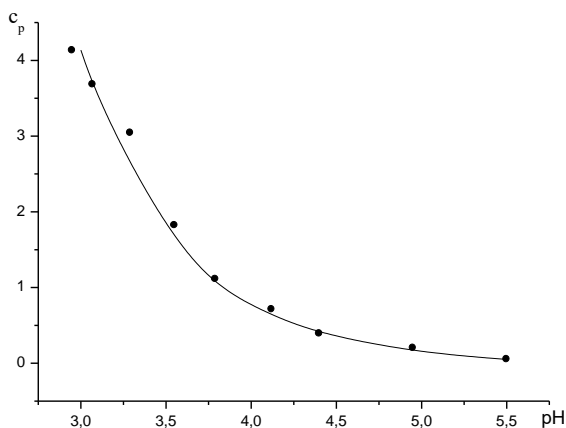
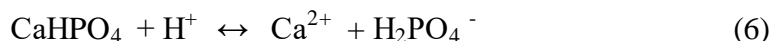


Рис. 6. Концентрация фосфора над осадком гидрофосфата кальция в зависимости от показателя pH раствора;
 c_p – концентрация фосфора, $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Полученные экспериментальные данные (рис. 6) позволяют утверждать, что при экстракции фосфора в условиях $\text{P}:\text{V}=140:100$ ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) гидрофосфат кальция в случае его

присутствия в готовом продукте будет полностью разлагаться слабой лимонной кислотой, так как его растворимость даже при $pH \sim 3.0$ заметно превышает величину $c_p = 1.4 \text{ мг/мл}^{-1}$, достижимую при полном извлечении фосфора из образца в жидкую фазу. Увеличение показателя pH при экстракции на одну-две единицы показывает, что при растворении гидрофосфата кальция, как и в случае фторапатита, доминирует химический процесс:



Очевидно, что на фоне достаточного количества CaHPO_4 в активированном сырье разложение слабой кислотой апатитового остатка [уравнение (4)] может быть полностью подавлено более активной реакцией [уравнение (6)]. Кроме того, принимая во внимание особенности процесса комплексообразования [уравнение (5)], можно предположить, что из-за высокой растворимости гидрофосфата кальция в слабокислой среде его вклад в показатель c_p ЭДТА-экстрактов может быть значительным, что необходимо учитывать при оценке реакционной способности фосфатного сырья, активированного кислотой.

Выводы

1. Дигидрофосфат кальция, присутствующий в Н-активированном фосфатном сырье, подавляет способность стандартных экстрагентов (ЛК и трилон Б) извлекать фосфор из неразложившейся апатитовой фазы.
2. Для получения достоверной информации о реакционной способности компонентов Н-активированного фосфатного сырья нерастворимый остаток активации необходимо предварительно отделить от растворимой части готового продукта.
3. Кислотная активация фосфатного сырья не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства неразложившейся части фторапатита.

Список литературы

- [1] Алоسمанов М.С., Алиев А.М., Биннетова Н.М. и др. // Хим. пром. 2010. Т. 87. № 2. С. 59-62.
- [2] Комплексная азотнокислая переработка фосфатного сырья / Под ред. Гольдинова А.Л. и Копылова Б.А. Л-д: Химия, 1982, 207 с.
- [3] Рассохина Л.Ю., Белова Н.П., Леонов В.Т. // Химия и хим. техн. 2009. Т. 52. Вып. 6. С.46-48.
- [4] Ангелов А.И., Альмухаметов И.А., Казак В.Г., Кориунов В.В. // Хим. пром. 1999. № 11. С. 23-27.
- [5] Сидорина Л.В., Останин А.И., Подколзина Г.В. и др. // Агрохимия. 1983. № 10.

С. 50-57.

- [6] ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов.
- [7] Шульга Н.В., Крутько Н.П. // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 4. С. 513-521
(*N.V. Shul'ga, N.P. Krut'ko* // Russian Journal of Applied Chemistry. V.85. № 4. pp. 535-543).
- [8] Шульга Н.В., Крутько Н.П., Бруй И.Г. // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 1. С. 1-8.
- [9] Янишевский П.Ф., Останин А.И., Романова Л.В. // Агрохимия. 1994. № 3. С. 13-18.
- [10] Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Хим. пром. 2008. Т. 85. № 6. С. 271-277.
- [11] Ирецькая С.И., Ярош Е.Б., Дмитриевский Б.А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 9. С. 1921-1926.
- [12] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 249-254.