

На правах рукописи

ДОРЖИЕВА СЭСЭГМА ГЭЛЭГЖАМСУЕВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ
АКТИВАЦИИ С ДОБАВКАМИ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иркутск
2005

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования СО РАН и Бурятском государственном университете

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Базарова Жибзема Гармаевна

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Смирнов Геннадий Иванович

доктор химических наук, профессор
Танганов Борис Бадмаевич

Ведущая организация Иркутский государственный
технический университет

Защита диссертации состоится «28» июня 2005 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 в Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, Химический факультет, к. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан «25» мая 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
канд.хим.наук, ст.науч.сотр.



Скорникова С.А.

2006-4
9148

2155596

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из перспективных направлений в области переработки минерального сырья является его механохимическая активация. Причиной интенсификации химических процессов в результате механической обработки считается повышение дефектности кристаллической структуры минералов. Ведущим фактором их образования признаются высокие сдвиговые давления, приводящие к необратимым деформациям структур. Модифицирование свойств природных и синтетических фосфатов путем механической активации – развивающееся направление механохимии неорганических веществ (Болдырев и др., 1977, 1986; Чайкина, 1996, 2002). Деформации кристаллической решетки природных фосфатов, образующиеся при специальной обработке в энергонапряженных мельницах, приводят к аморфизации структуры, что увеличивает активность фосфатных минералов. При этом повышается растворимость природных фосфатов в слабых, имитирующих гуминовые, кислотах.

Применение добавок при механической активации обусловлено, главным образом, увеличением содержания лимоннорастворимых форм фосфата, что является основной характеристикой усвояемого фосфора для растений. В качестве добавок используют различные соли - сульфат натрия, сульфат и нитрат аммония, хлориды калия и аммония, а также цеолиты и бурые угли. В этой связи перспективно применение различных добавок в процессе механической активации фосфатного сырья с целью регулирования свойств природных фосфатов. Значительный интерес представляет использование лигносульфонатов, являющихся крупнотоннажными отходами целлюлозно-бумажной промышленности.

Исследования проводились в лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН и на кафедре общей и неорганической химии Бурятского государственного университета в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Химические науки и науки о материалах (Раздел 3.12)» по теме «Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ» (№ госрегистрации 01.200.11.3788, 2000-2005 гг.), научного сотрудничества между Российской Академией наук и Академией наук Монголии по теме № 16 «Физико-химические основы переработки фосфоритов Бурятии и Монголии» (2001-2005 гг.). Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Республики Бурятия «Бурятия. Наука. Технологии и инновации» по теме «Разработка физико-химических основ получения сложных удобрений с регулируемой усвояемостью фосфора (на примере фосфоритов Бурятии и Монголии)» (2000-2005 гг.); экспедиционного гранта СО РАН

3
РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С. ПЕТЕРБУРГ
09 10 2007 159

«Исследование минералов Монголии, их реакционная способность и особенности» (2003, 2004 гг.).

Цель работы. Установление закономерностей изменения физико-химических свойств природных фосфатов в процессе механической активации.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- изучение исходных и активированных фосфатных руд физико-химическими методами анализа;
- определение оптимальных условий проведения механохимической переработки природных фосфатов по содержанию усвояемого фосфора;
- определение влияния добавок на извлечение фосфора в усвояемую для растений форму.

Научная новизна работы. Впервые установлено, что применение лигносульфонатов в процессе механической активации фосфатного сырья приводит к образованию продуктов с высокой степенью перехода фосфора в усвояемую растениями форму.

Исследованы особенности растворимости фосфоритов (Монголия) при их механической активации с добавками (цеолиты, лигносульфонаты, бурые угли).

Выявлено, что нерастворимые в воде исходные фосфориты при использовании лигносульфонатов в процессе механической активации извлекаются водой до 60 %. Установлена общая закономерность понижения содержания водорастворимых форм фосфатов после механической активации с добавками при увеличении времени обработки.

Впервые проведена оценка агрохимических свойств природных фосфатов, активированных с лигносульфонатами.

Практическая значимость работы. Установлено влияние добавок (цеолитов, лигносульфонатов, бурых углей) на растворимость механически активированных фосфоритов. При применении лигносульфонатов (ЛС), полученных синтетическим путем, и технических лигносульфонатов (ЛСТ) (отходов Амурского целлюлозно-бумажного комбината) в процессе механической активации фосфатов увеличивается в 2 раза содержание фосфора, доступного для растений; наблюдается уменьшение содержания водорастворимых фосфатов, отражающих пролонгирующее действие полученных фосфатов. Оценка агрохимической эффективности модифицированных фосфатов в условиях вегетационных экспериментов показала, что эффективность фосфоритов, активированных с лигносульфонатами, по урожайности пшеницы не уступает суперфосфату, а прибавка урожая овса на зеленую массу составляет 33 % при использовании в качестве добавки технических лигносульфонатов.

На защиту выносятся:

- Изменение структуры и свойств природных фосфатов при механической активации, приводящее к увеличению растворимости;
- Повышение содержания лимоннорастворимого фосфора в процессе механической активации фосфатов с добавками в ряду: бурые угли → цеолиты → лигносульфонаты;
- Увеличение в два раза содержания лимоннорастворимого фосфора при механической активации фосфатов с лигносульфонатами.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы представлялись на международных и региональных конференциях, симпозиумах: «The Progresses in Functional Materials» (Ningbo, China, 2004), «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2004), «Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений» (г. Улан-Удэ, 2004), «Химия и биологически активные вещества» (г. Улан-Удэ, 2004) "Энергосберегающие и природоохранные технологии" (г. Улан-Удэ, 2003), "Chemical investigation and utilization of natural resources" (г. Улан-Батор, Монголия, 2003), «Экология и проблемы защиты окружающей среды» (г. Красноярск, 2003), «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (г. Александров, 2003), «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2003), «Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях» (г. Улан-Удэ, 2002), «Селенга - река без границ» (г. Улан-Удэ, 2002), "Энергосбережение и природоохранные технологии на Байкале" (г. Улан-Удэ, 2001), «Проблемы устойчивого развития региона» (г. Улан-Удэ, 2001, 2004), «Всероссийские научные чтения (к 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева)» (г. Улан-Удэ, 2002).

По теме диссертации опубликовано 27 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 33 таблицы и состоит из введения, пяти глав, выводов. Список цитируемой литературы составляет 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, показана научная новизна, практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по традиционным методам переработки фосфорных руд, рассмотрены преимущества метода механохимической переработки, приведены литературные данные по использованию добавок в процессе механоактивации и областям их применения.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования: характеристики фосфорных руд месторождений Монголии, их минералогический состав; характеристики добавок, используемых при механической активации; методы исследования фосфорных руд.

Объекты исследования - образцы месторождений Монголии: фосфориты Буренханского, Хубсугульского, Онголигнурского и Жанхайского месторождений Хубсугульского фосфоритоносного бассейна, месторождений Алагийн даваа, Цахир Уула, Алдархан Дзабханского фосфоритоносного бассейна. Химический состав основных природных фосфатов Буренханского месторождения приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав фосфоритов Буренханского месторождения

Компоненты	Содержание в образцах, масс. %				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
SiO ₂	7.91	3.3	8.25	1.81	12.85
TiO ₂	0.05	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.05	0.62	0.74	0.29	2.01
Fe ₂ O ₃	0.42	0.78	0.95	1.08	1.21
FeO	0.10	-	-	-	-
CaO	50.53	52.5	44.32	52.1	44.18
MgO	0.30	0.54	0.82	0.20	0.22
Na ₂ O	0.22	0.43	0.60	0.31	0.11
K ₂ O	0.11	0.12	0.10	0.30	0.18
P ₂ O ₅	32.27	40.8	36.6	39.5	35.26
MnO	0.01	-	-	-	-
SO ₃	1.0	-	-	-	0.1
H ₂ O	0.14	-	-	-	-
CO ₂	5.09	1.8	5.9	1.7	1.0
F	0.29	1.2	1.41	1.8	2.90

Определено содержание общего и лимоннорастворимого фосфора (ЛРФ) в исходных фосфоритах месторождений Монголии. Показано, что наибольшей растворимостью в растворе лимонной кислоты обладают фосфориты Буренханского и Алдарханского месторождений.

В качестве добавок использовали лигносульфонат натрия (ЛС), полученный сульфированием лигнина древесных опилок, лигносульфонат технический (ЛСТ), являющийся отходом сульфитной варки целлюлозы

Амурского целлюлозно-бумажного комбината, а также цеолиты Цагаан-Цабынского, Тушинского и Оргонского месторождений, бурые угли Улаан-Обоо (Монголия).

В работе использованы методы физико-химического анализа фосфатного сырья: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, количественная спектроскопия ЯМР на ядрах ^{31}P , электронная микроскопия, определение гранулометрического состава и фотоколориметрический метод анализа.

Методами химического анализа определяли химический состав фосфатных руд. Дифференциально-фотометрическим методом определяли содержание усвояемых растениями форм фосфата по растворимости в 2 % растворе лимонной кислоты (ЛРФ) и водорастворимых фосфатов.

Механическую активацию фосфатных руд проводили в вибрационных ДРМ-75Т, ВМЦ-3, планетарных мельницах ЭИ-2х150 (ИХТТМ СО РАН, БИП СО РАН) и аттиторе (ИХТТ Монгольской академии наук) со скоростью 800 об/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-УМ 1 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и Ni-фильтром со скоростью 4 град/мин.

Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометрах SPECORD – 75 IR и FTIR-8300 (Япония) в виде таблеток с просушенным КВг.

Электронные микрофотографии были получены на сканирующих электронных микроскопах фирмы LEO-1240 VP (Англия-Германия) с помощью энергетического анализатора INCA Energy 300 фирмы “Oxford Instruments” при ускорительном напряжении 20 кВ в Институте геологии СО РАН (лаборатория физических методов анализа) и LEO-1430 (20 кВ), просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM 100СХ при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Спектры ЯМР на ядрах ^{31}P регистрировали на спектрометре Varian VXR-500S (Varian, США) в количественном режиме наблюдения резонанса ядер ^{31}P с рабочей частотой 202 МГц и релаксационной задержкой 5 сек в Иркутском государственном университете (лаборатория физических методов исследования).

Гранулометрический состав определяли на разветвляющем фотоседиментографе «Анализетте-20» (фирма «Фрич»), позволяющем определять весовое содержание частиц размером от 2 до 250 мкм, в Иркутском государственном университете (лаборатория механохимии).

Агрехимические методы В вегетационных опытах были использованы каштановые почвы Гусиноозерской котловины Республики Бурятия, зерновые культуры – пшеница сорта «Селенга» и овес сорта «Гэрэл». Целлюлозолитическую активность каштановой почвы определяли по интенсивности распада льняной ткани. Учет урожая осуществлялся путем взвешивания культур на воздушно-сухую массу.

В третьей главе изложены результаты изучения исходных и активированных природных фосфатов физико-химическими методами анализа.

По данным рентгенофазового анализа исходные фосфориты Монголии содержат, в основном, кварц и фторapatит. На рентгенограмме фосфорита, активируемого 70 мин, остается триплет апатита. При длительной механической обработке фосфатных руд происходит сильное уширение рефлексов. Поэтому нарушенность структуры оценивалась степенью их аморфизации по изменению интенсивности характерных для минерала рефлексов, оцененному по высоте пиков на дифрактограммах, снятых в идентичных условиях. При этом структура исходного образца принималась полностью кристаллической, не содержащей аморфной фазы.

Результаты РФА показали, что при увеличении времени механической активации на вибрационной мельнице ДРМ-75Т до 70 мин аморфизация образца фосфорита (№ 2) возрастает до 90 % (рис. 1).

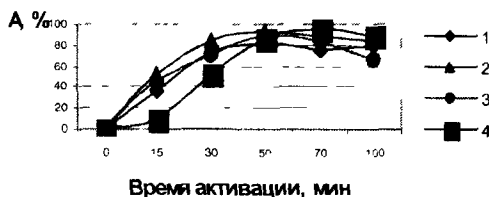


Рис. 1. Зависимость аморфизации (А, %) фосфорита от времени механической активации (масса шаров 500 г): 1, 2, 3 – по рефлексам фторapatита; 4 – кварца

Методом ИК-спектроскопии изучены фосфориты Буренханского месторождения, активированные на различных активаторах: вибрационная ДРМ-75Т, ВМЦ-3, планетарная мельницы, аттритор. Во всех случаях при интенсивной механической активации наблюдаются изменения характеристических полос поглощения фторapatита, подтверждающие нарушение его кристаллической решетки.

После активации интенсивность полос поглощения деформационных колебаний Р-О связи снижается в несколько раз и появляется новая полоса поглощения при 1500 см^{-1} , которая характеризует сдвиг карбонатной группы в структуре фторapatита. Происходит замещение фосфата (PO_4^{3-}) карбонатным ионом (CO_3^{2-}). По интенсивности полос поглощения деформационного колебания связей Р-О в области частот $570\text{-}605\text{ см}^{-1}$ (интенсивности снижаются) можно судить о степени аморфизации природных фосфатов при механической активации. Интенсивность полос поглощения валентного колебания связей Si-O в области частот $1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ резко возрастает, перекрыв связи Р-О в интервале частот $980\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ (особенно при активации на планетарной и вибрационной ДРМ-75Т (70

мин, нагрузка-1000 г) мельницах). На ИК-спектрах активированных смесей фосфатов с добавками наблюдаются присутствие, в основном, полос поглощения активированных фосфатов с большей интенсивностью вследствие перекрывания полос поглощения добавок.

Образцы фосфоритов Буренханского месторождения (№5), подвергнутые активированию на аттриторе (800 об/мин) изучены методом электронной микроскопии.

В исходном фосфорите около 70 % частиц имеют размер до 10 мкм, 10 % - от 10 до 20 мкм, 20 % - от 20 до 150 мкм. Форма частиц чаще угловатая, хотя присутствуют округлые зерна (рис. 2). Показана идентичность распределения P и Ca, части Si и O, C находится в межзерновом пространстве.

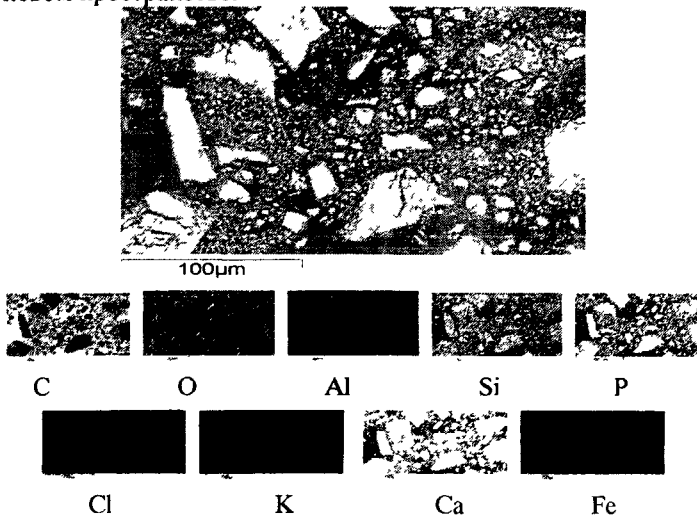


Рис. 2. Распределение элементов в исходном образце фосфорита

При 60-минутном измельчении материала исходной пробы размер зерен апатита достигает преимущественно значений 1-10 мкм (рис. 3). Характер распределения элементов по зернам указывает на идентичность полей Ca и P, на обособление Si, большей частью в виде SiO_2 , а также на появление небольшого количества силикатных и алюмосиликатных Fe и Ti – содержащих микрофаз. Вследствие этого химический состав выборки зерен обладает более широкими диапазонами изменчивости компонентов.

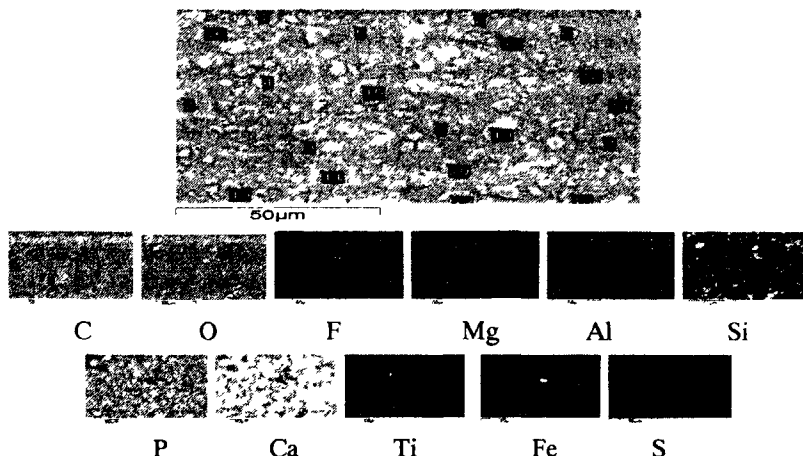


Рис. 3. Распределение элементов в фосфорите после 60 минут активации

На основании данных электронной микроскопии были построены графики парной корреляции элементов. На рис 4 (1-4) приведены наиболее характерные из них.

В исходном фосфорите (рис. 4 (1-4 а)) наблюдается прямая корреляция между минералообразующими элементами - CaO и P_2O_5 , CaO-F (аналогично, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-F}$), а также $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ и отрицательная зависимость между CaO и SiO_2 ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$), указывающая на изоморфное вхождение большей части Si в структуру фторапатита.

В процессе диспергирования на атриторе в течение 45 мин около 20-25 % зерен апатита имеют крупность 80-150 мкм. 45 - минутная - механическая активация приводит к большим колебаниям химического состава зерен исходного фосфорита и разрыхлению (аморфизации) кристаллической решетки фторапатита, предположительно, за счет изменения позиции F . В процессе тонкого помола происходит уменьшение размеров зерен фосфорита и нарушение стехиометрии элементов между CaO и SiO_2 , $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ (рис. 4 (1-4 б)) и, особенно, CaO-F , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-F}$).

Корреляционные связи между некоторыми элементами при 60-минутной активации нарушаются в еще большей степени (рис. 4 (1-4с)), чем при 45-минутной. Отрицательная корреляция между содержаниями CaO и SiO_2 (P_2O_5 и SiO_2) остается практически неизменно высокой для выборок зерен фосфорита исходной пробы и активированной 45 мин. Усложняются зависимости CaO-F ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-F}$), приближаясь к параболической закономерности. Можно предположить, что позиции атомов F в структуре фторапатита легче поддаются механическому воздействию. По сравнению с исходной пробой (прямая корреляция) связь между Al_2O_3 и F ослабевает и становится отрицательной.

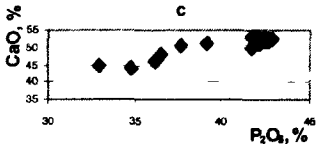
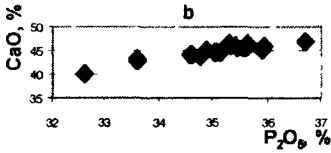
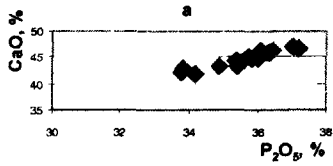


Рис. 4-1. CaO-P₂O₅

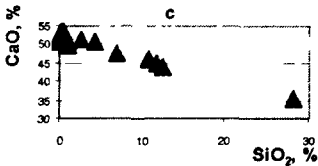
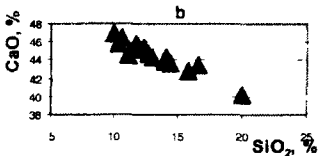
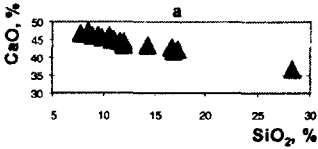


Рис. 4-2. CaO-SiO₂

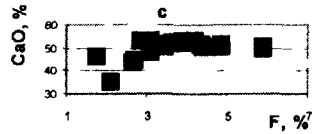
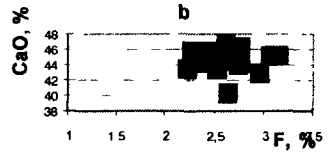
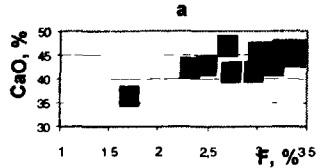


Рис. 4-3. CaO - F

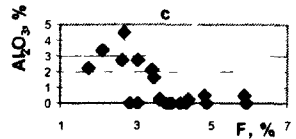
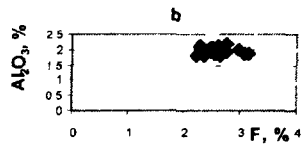
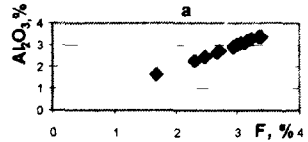


Рис. 4-4. Al₂O₃ - F

Рис. 4 (1-4). Соотношение элементов в фосфорите до и после механической активации: а – выборка зерен исходной пробы; б – активированной 45 мин; с – активированной 60 мин

Было установлено, что положительная корреляционная связь между CaO и Al_2O_3 , характеризующая исходную и активированную при 45 мин пробы, меняется на отрицательную при 60 минутной активации, что, по-видимому, связано с изоморфным вхождением Al в решетку фторапатита. Для CaO и SrO по сравнению с исходной и активированной при 45 мин пробах, усиливается отрицательная корреляция, что, вероятно, также свидетельствует об усилении степени изоморфного замещения Ca стронцием в структуре фторапатита. Меняет также знак с отрицательного на положительный корреляционная связь $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, что, связано с обособлением микрофаз алюмосиликатных минералов в процессе активирования.

В целом, при механической активации фосфоритов нарушается стехиометрия минералообразующих элементов и наблюдаются их изоморфные замещения, характеризующие разрушение кристаллической решетки апатита, которое увеличивается к 60 мин активации. Как видно на микрофотографиях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 5), происходит обособление фосфатной части и высвобождение зерен кварца и алюмосиликатного стекла в межзерновое пространство.



Рис. 5. Электронограммы фосфоритов а) исходного, б) после 60 минут активации

Спектры ЯМР ^{31}P образцов фосфоритов Буренханского месторождения до и после механической активации в течение 10-100 минут зарегистрированы в режиме абсолютной интенсивности, позволяющем их сравнивать между собой (рис. 6).

По спектрам фосфора лимоннокислой вытяжки из фосфорита мы видим, что фосфор (V) находится в виде различных фосфат-ионов. В исходном образце (рис. 6, спектр 1) значение химического сдвига $^{31}\text{P} \approx +2$ м.д. Фосфатная группа дает в растворе линию, которая смещается от +6 м.д. до 0 м.д. при изменении среды от щелочной до сильноокислой. Область + 2 м.д. соответствует слабокислым растворам ($\text{pH} \approx 4$).

После механической активации в течение 70-100 минут наблюдается уширение сигнала в области от 0 до +10 м.д. (спектры 3, 4), что обусловлено изоморфными замещениями и аморфизацией структуры

фторапатита. Присутствие различных минералов - примесей в фосфорите также приводит к уширению линий.

При добавлении лигносульфоната (ЛС) и лигносульфоната технического (ЛСТ) в процессе механической активации (спектры 5-10) наблюдается уширение основного сигнала в диапазоне от -5 до $+15$ м.д. После 100 мин активации происходит, предположительно, распад основного фосфата и образование различных ^{31}P содержащих соединений.

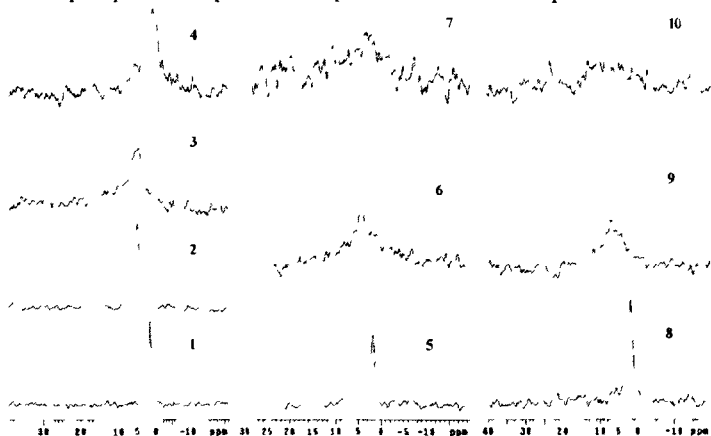


Рис. 6. ЯМР спектры на ядрах ^{31}P фосфоритов (№1) до и после механической активации: 1- исходный, 2 - 10 мин активации, 3- 70 мин, 4- 100 мин. 5- акт с лигносульфонатом (ЛС) 10 мин, 6- 70 мин с ЛС, 7- 100 мин с ЛС, 8- акт с лигносульфонатом техническим (ЛСТ) 10 мин, 9- 70 мин с ЛСТ, 10- 100 мин с ЛСТ

По данным ЯМР-спектроскопии проводили оценку содержания атомов ^{31}P в фосфоритах непосредственно по интегральным интенсивностям. Результаты согласуются с данными химического анализа, которые подтверждают увеличение содержания усвояемого фосфора после механической активации

Дисперсность проб фосфоритов зависит от времени механообработки и идентична для проб различных месторождений. Усредненные результаты седиментационного анализа фосфоритов Буренханского месторождения приведены в табл. 2

Таблица 2

Гранулометрический состав, %

Время обработки, мин	Размер частиц во фракции, мкм				
	≤ 2	≤ 10	≤ 20	≤ 30	d_{\max}
0 исх.	20	46	60	74	75
30	23	52	64	76	45
70	24	53	76	100	30
100	25	64	80	100	26
120	25	65	82	100	20

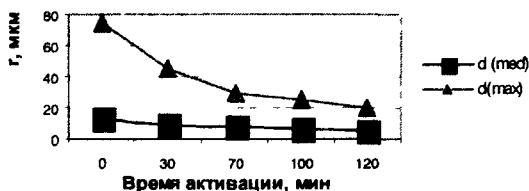


Рис. 7. Влияние механической активации на размер частиц

Размер частиц фосфорита (d_{med} -медианный диаметр пробы, соответствующий 50 %-ному содержанию фракций, d_{max} - максимальный размер частиц) уменьшается при активации в течение 100-120 мин на вибрационной мельнице ДРМ-75Т до 2 мкм, что составляет 20-25 % образца, максимальный размер частиц ≈ 20 мкм (рис. 7) Содержание лимоннорастворимого фосфора и размер частиц при механической активации характеризуются обратной зависимостью.

В четвертой главе изложены результаты изучения растворимости природных фосфатов при механической активации.

Извлечение усвояемого фосфора в фосфоритах Буренханского месторождения повышается с увеличением времени обработки до 100 мин в вибрационной мельнице (рис. 8).

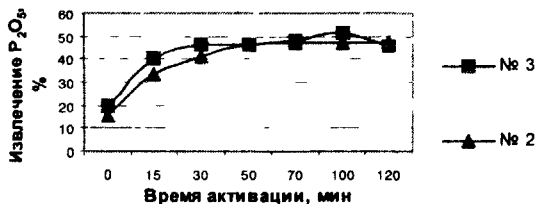


Рис. 8. Влияние длительности механической активации на извлечение лимоннорастворимого фосфора (ЛРФ) в фосфоритах

Показано, что эффективность планетарной мельницы наибольшая, поскольку значения концентраций фосфора достигаемые за 15 мин

активации в планетарной мельнице в 1,4-2 раза превышают данные по вибромельнице (табл. 3). Содержания ЛРФ в образцах фосфоритов после активации на аттриторе и на вибрационной мельнице (ДРМ-75Т) отличаются незначительно.

Таблица 3

Содержание усвояемого фосфора (ЛРФ) в фосфоритах после механической активации в планетарной ЭИ-2х150 и вибрационной ДРМ-75Т мельницах

№ пробы	Месторождение	Содержание общего фосфора (P ₂ O ₅), %	Содержание фосфата (P ₂ O ₅), растворимое в 2% растворе лимонной кислоты (ЛРФ), %			
			Планетарная мельница		Вибрационная мельница	
			абсол.	относит.	абсол.	относит.
6	Хубсугул	28.3	11.2	39.7	4.2	15.0
3	Буренхан	36.6	21.6	59.0	14.7	40.3
4	Буренхан	39.5	15.6	9.5	3.0	7.5
7	Дзабхан	33.3	7.6	52.8	7.7	23.2
8	Дзабхан	34.1	18.1	52.9	9.0	26.3
2	Буренхан	40.8	23.6	57.8	13.6	33.3
9	Буренхан	44.1	7.3	16.5	10.0	22.6

Наряду с этим на эффективность механической активации значительное влияние оказывает масса и форма мелющих тел. Так, при использовании цилиндрического стержня массой 1000 г степень перехода P₂O₅ в раствор лимонной кислоты значительно выше, чем при активации стальными шарами (500 г).

С целью определения влияния активирующих добавок на степень растворимости фосфатов проводили совместную механическую активацию образцов фосфорита (№ 2) с добавками в вибромельнице при увеличении времени активации до 100 мин и различных соотношениях компонентов.

Из экспериментальных данных следует, что при использовании в качестве добавок лигносульфонатов (ЛС) образуются продукты с высокой степенью перехода фосфора в усвояемую форму. По мере активации наблюдается обратная зависимость усвояемого (ЛРФ) и водорастворимого фосфора, т.е. при различном составе смеси с увеличением лимоннорастворимого фосфора уменьшается количество водорастворимого фосфора, что, предположительно, связано с адсорбционными свойствами лигносульфонатов. Определен оптимальный состав смеси фосфорит : лигносульфонат равный 2 : 1. При этом извлечение усвояемого фосфора достигает 69,10 % относительно общего, что на 34,48 % выше, чем в активированных фосфоритах при одинаковых условиях активации.

При применении добавок цеолитов и бурых углей значения их растворимостей меньше, чем при использовании лигносульфонатов. По эффективности механической активации можно составить следующий возрастающий ряд: бурые угли \Rightarrow цеолиты \Rightarrow лигносульфонаты (рис. 9).

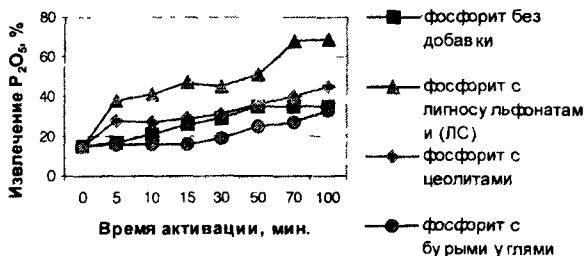


Рис. 9. Влияние добавок на извлечение усвояемого фосфора при механической активации фосфорита

Проведено сравнение добавок лигносульфонатов (ЛС) и лигносульфонатов технических (ЛСТ) на эффективность механической активации. При механоактивации образцов фосфорита Буренханского месторождения (№1) при соотношении компонентов фосфорит : лигносульфонат (ЛС и ЛСТ) равным 1 : 0.5 извлечение усвояемой формы фосфора увеличивается в 1.5-2 раза. При механоактивации с лигносульфонатом достигает 94,51 % и техническим – 87,54 %, что на 87,7 % и 73,56 % соответственно выше, чем в активированных фосфоритах (рис. 10). При этом также уменьшается содержание водорастворимого фосфора (ВРФ).

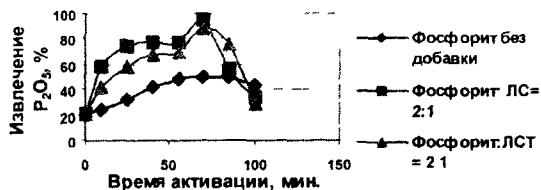


Рис. 10. Сравнительный анализ лигносульфонатов по извлечению усвояемого фосфора

После механической активации фосфоритов (№ 1) с цеолитами Цагаан-Цабынского месторождения эффективность механической активации при соотношении фосфорит: цеолит равный 4:1 максимальна, уменьшается содержание водорастворимого фосфора. По мере активации смеси суперфосфата с цеолитом (1:1) также наблюдается уменьшение содержания водорастворимого фосфора (рис. 11).

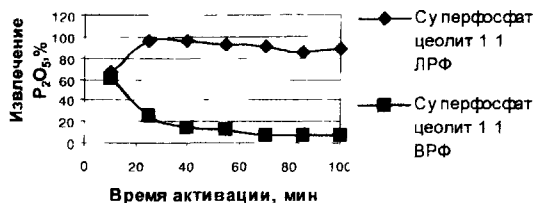


Рис. 11. Извлечение P₂O₅ в суперфосфате при механоактивации с цеолитом

Выявлено, что эффективность механоактивации при использовании цеолитов Цаган-Цабынского месторождения по содержанию растворимых форм фосфатов выше по сравнению с цеолитами Оргонского и Тушинского месторождения (Монголия).

В пятой главе представлены результаты оценки агрохимических свойств природных фосфатов с добавками. Испытание стимулирующего действия модифицированных фосфатов на урожайность пшеницы сорта «Селенга» в вегетационном опыте (2003 г) показало, что эффективность агрохимических свойств фосфоритов после механической активации по массе зерна превышает данные по суперфосфату. Применение лигносульфонатов обеспечивает высокое увеличение урожайности пшеницы, как и суперфосфат, как по общей массе, так и по массе зерна.

В вегетационном опыте (2003 г) уровень разложения льняной ткани в контрольном варианте составил 50,97 %. Внесение суперфосфата стимулировало распад данной ткани до 68,10 %. При внесении фосфоритов, активированных с лигносульфонатом, процент разложения льняного полотна составил 70,43 %, а максимальная деструкция льняного полотна наблюдалась в варианте с механически активированными фосфоритами.

Таблица 4

Прибавка урожая овса на зеленую массу

№ вар.	Вариант	Зеленая масса (сред.), г	Прибавка к фону, %
1	Без удобрения (контроль)	34.3	-
2	Фон НК	88.3	-
3	НК+ суперфосфат	93.6	6
4	НК + фосфорит, исходная форма	80.3	-
5	НК + фосфорит, активированная форма	106.6	27
6	НК + фосфорит + цеолит, активированная форма	104.0	24
7	НК + фосфорит + лигносульфонат технический, активированная форма	111.6	33

При проведении вегетационного опыта (2004 г) внесение активированных фосфоритов увеличивает урожайность овса сорта «Гэрэл» на зеленую массу на 27 %, что выше, чем в 3 варианте (6 %), где в качестве источника фосфора используется суперфосфат (табл. 4). Удобрения с цеолитом незначительно ниже, прибавка к фону составляет 24 %. В варианте с фосфоритами, активированными с техническим лигносульфонатом, прибавка к фону достигает 33 %.

ВЫВОДЫ

1. Определены физико-химические закономерности изменения свойств природных фосфатов (Монголия) при механической активации.
2. По данным РФА рассчитаны степень аморфизации и кристалличности фосфатов при увеличении длительности механической активации. Методом ИК-спектроскопии показано изменение характеристических полос поглощения фторапатита, показывающее нарушение его кристаллической решетки. Электронной микроскопией выявлено изменение стехиометрии элементов при механической активации, характеризующее разупорядочивание частиц и изоморфные замещения элементов в фосфоритах. Показано, что результаты ЯМР по растворимости фосфатов коррелируют с данными химического анализа, спектры природных фосфатов после механической активации сильно уширены и находятся в диапазоне содержания растворимых форм фосфатных соединений. Определен гранулометрический состав фосфоритов.
3. Установлены оптимальные условия механохимической активации фосфоритов в зависимости от времени активации, типа активаторов, массы мелющих тел, использования активирующих добавок. Увеличение времени обработки до 100 мин приводит к повышению содержания усвояемого фосфора в природных фосфатах. Показано, что мельницы планетарного типа (ЭИ-2х150) проявляют большую эффективность по сравнению с вибрационными (ДРМ-75Т) и аттритором.
4. Определено влияние добавок - лигносульфонатов, цеолитов и бурых углей месторождений Монголии на растворимость фосфатов при механической активации. По эффективности механической активации выдвинут следующий возрастающий ряд: бурые угли → цеолиты → лигносульфонаты. При применении лигносульфонатов в процессе механической активации фосфатов увеличивается в два раза содержание усвояемого для растений фосфора по сравнению с активированными фосфоритами без добавок.

5. Выявлена общая закономерность уменьшения водорастворимого фосфора при использовании добавок (лигносульфонаты, цеолиты, бурые угли) в процессе механической активации.
6. Установлено, что изменением состава и природы добавок можно направленно регулировать свойства природных фосфатов при механической активации.
7. Оценена агрохимическая эффективность модифицированных фосфатов на зерновых культурах. Показано, что лигнинсодержащие добавки повышают урожайность пшеницы, как и суперфосфат и значительно улучшают физиологические характеристики. Прибавка урожая овса (к фону - НК) на зеленую массу составляет 33 % при использовании в качестве добавки технических лигносульфонатов, что на 47 % больше по сравнению с механически активированными фосфоритами.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Доржиева С.Г. Влияние лигнинсодержащих добавок на растворимость механически активированных фосфоритов / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2004. - Т. 12, № 2. - С. 147-153.
2. Доржиева С.Г. Оценка агрохимической активности модифицированных природных фосфатов / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуя Д., Амгалан Ж. // Вестник Бурятского университета. Сер. 1: Химия. - Вып. 1. - Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2004. - С. 161-167.
3. Базарова Ж.Г. Физико-химические методы анализа в изучении фосфоритов / Базарова Ж.Г., Доржиева С.Г., Энхтуя Д., Амгалан Ж. // Вестник Бурятского университета. Сер. 1: Химия. - Вып. 1. - Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2004. - С. 176-180.
4. Доржиева С.Г. Использование адсорбирующих добавок для регулирования растворимости фосфатов / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуя Д., Амгалан Ж., Мунхоо Д., Жаргалсайхан Б. // Сб. научных трудов. Серия: Химия и биологически активные вещества. - Улан-Удэ: ВСГТУ, 2004. - Вып. 9. - С. 61-64.
5. Amgalan J. IR-spectroscopy as the method of investigation of the phosphorus fertilizing / Amgalan J., Bazarova J.G., Enkhtuya D., Bazarov B.G., Dorzhieva S.G. // Abstracts of 11-th APAM seminar «The Progresses in Functional Materials». - Ningbo (P.R. China), 2004. - P. 100-101.
6. Доржиева С.Г. Взаимосвязь состава и растворимости фосфатов Монголии при их механической активации / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуя Д., Амгалан Ж., Базаров Б.Г. // Материалы II Межд. научно-практ. конф. "Энергосберегающие и природоохранные технологии". - Улан-Удэ, 2003. - С. 293-296.

7. Энхтуяа Д. Механическая активация фосфоритов с адсорбирующими добавками в виде лигносульфонатов, цеолитов и бурых углей / Энхтуяа Д., Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Амгалан Ж., Мунхоо Д., Жаргалсайхан Б., Доржпалам А. // Монгол улсын боловсролын их сургууль. Хими. - 2004. - № 1. - С. 57-63.
8. Мунхоо Д. Хандлалтын фосфорын хүчлээс полифосфорын хүчил гаргах боломжийг судалсан нь / Мунхоо Д., Жаргалсайхан Б., Энхтуяа Д., Базарова Ж.Г., Доржиева С.Г., Санжаасурэн Р. // Монгол улсын их сургууль. Хими. - 2003. - № 4 - С. 139-144.
9. Amgalan J. Chemical composition of phosphorite from the new deposit Alagiin dava and Thakhir-uul (Dzavkhan's phosphorites basin) phosphate / Amgalan J., Enkhtuya D., Dorjnamjaa D., Bilegbaatar A., Bekhbaatar A., Bazarova J.G., Dorzhieva S.G. // Монгол улсын боловсролын их сургууль. Хими. - 2004. - № 1. - С. 48-56.
10. Базарова Ж.Г. Направленное регулирование свойств природных фосфатов / Базарова Ж.Г., Доржиева С.Г., Энхтуяа Д., Амгалан Ж., Норжинбадам Р., Санжаасурэн Р. // Материалы VI Межд. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». - Александров, 2003. - С. 270-280.
11. Enkhtuya D. Mechanical activation of phosphates containing adsorbing additive agents / Enkhtuya D., Bazarova J.G., Dorzhieva S.G., Amgalan J. // Abstracts of VI Intern. Conf. «Chemical investigation and utilization of natural resources». - Ulaanbaatar (Mongolia), 2003. - P. 145-146
12. Амгалан Ж. Физико-химические основы переработки фосфатов на примере фосфоритов Бурятии и Монголии / Амгалан Ж., Батуева (Доржиева) С.Г., Минжигмаа А., Базаров Б.Г., Энхтуяа Д., Базарова Ж.Г. // Материалы Межд. конф. "Селенга - река без границ". - Улан-Удэ, 2002. - С. 120-125.
13. Мунхоо Д. Изучение фосфоритов Буренханского месторождения рентгенографическим методом / Мунхоо Д., Жаргалсайхан Д., Энхтуяа Д., Жанчив Г., Доржпалам А., Санжаасурен Р., Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. // Материалы II Межд. научно-практ. конф. «Энергосберегающие и природоохранные технологии». – Улан-Удэ, 2003. – С. 283-285.
14. Мунхоо Д. Получение полифосфорной кислоты на основе фосфоритов Монголии / Мунхоо Д., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Батуева (Доржиева) С.Г., Жаргалсайхан Б. // Материалы Межд. научно-практ. конф. "Энергосбережение и природоохранные технологии на Байкале". - Улан-Удэ, 2001. - С. 138-140.
15. Доржиева С.И. Органофосфорные удобрения на основе лигносульфонатов / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Амгалан Ж. // Тез. докл. Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы». – Сыктывкар, 2004. - С. 152-153.

16. Доржиева С.Г. Физико-химические исследования фосфатов Монголии / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Амгалан Ж. // Тез. докл. III семинара СО РАН-УРО РАН «Термодинамика и материаловедение». - Новосибирск, 2003. - С. 67.
17. Доржиева С.Г. Механохимическая технология переработки фосфатов с лигнином / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Амгалан Ж. // Материалы Всерос. научно-техн. конф. «Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений». - Улан-Удэ, 2004. - С. 85-88.
18. Амгалан Ж. Исследование фосфатов Буренханского месторождения (БХМ) Монголии методом ИК-спектроскопии / Амгалан Ж., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Доржиева С.Г., Будсурэн Т., Жанчив Г., Чадраабал Ш., Батдэмбэрэл Г., Оюун-Эрдэнэ Г. // Там же. - С. 75-78.
19. Мунхоо Д. Изучение инфракрасных спектров поглощения фосфоритов и концентратов Хубсугульского месторождения / Мунхоо Д., Жаргалсайхан Б., Энхтуяа Д., Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. // Там же. - С. 101-102.
20. Доржиева С.Г. Переработка фосфатных минералов / Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Амгалан Ж., Чимитова О.Д., Шултунов Л.В. // Тез. докл. III школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона». - Улан-Удэ, 2004. - С. 221-223.
21. Амгалан Ж. Изучение влияния механической активации на состав фосфоритов Буренханского месторождения электронной микроскопией / Амгалан Ж., Татаринев А.В., Доржиева С.Г., Энхтуяа Д., Карманов Н.С., Базарова Ж.Г. // Монгол улсын их сургууль. Хими. – 2005. № 1. - С. 210-225.
22. Доржиева С.Г. Использование лигнинсодержащих отходов для улучшения агрохимических свойств фосфатов / Доржиева С.Г., Жамсаева Д.Г. // Тез. докл. X Всерос. студ. науч. конф. «Экология и проблемы защиты окружающей среды». - Красноярск: КрасГУ, 2003. - С. 241-242.
23. Батуева (Доржиева) С.Г. Полифосфат натрия на основе фосфоритов Хубсугула / Батуева (Доржиева) С.Г., Жаргалсайхан Б., Энхтуяа Д., Базарова Ж.Г. // Тез. докл. II школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона». - Улан-Удэ, 2001. - С. 22-24.
24. Базарова Ж.Г. Модифицирование фосфатов / Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д., Батуева (Доржиева) С.Г. // Материалы регион. научно-практич. конф. «Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях». - Улан-Удэ, 2002. - С. 96-97.
25. Амгалан Ж. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений / Амгалан Ж., Минжигмаа А., Энхтуяа Д., Батуева (Доржиева) С.Г., Базарова Ж.Г. // Тез. докл. Всерос. научных чтений, посвященных 70-

летию со дня рождения член-корр. АН СССР М.В. Мохосоева. - Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2002. - С. 109.

26. Батуева (Доржиева) С.Г. Растворимость фосфата при механической активации фосфатного сырья / Батуева (Доржиева) С.Г., Базарова Ж.Г., Амгалан Ж., Энхтуяа Д. // Там же. - С.113-114.

27. Мунхоо Д. Применение физико-химических методов анализа в изучении фосфоритов при термохимической переработке / Мунхоо Д., Жаргалсайхан Б., Энхтуяа Д., Батуева (Доржиева) С.Г. // Там же - С 158

Автор считает своим приятным долгом выразить свою искреннюю благодарность своему научному руководителю д х н, проф ЖГ Базаровой Автор глубоко признателен академику Монгольской академии наук Ж. Амгалан за всестороннюю помощь в проведении экспериментальных работ, своим соавторам и коллегам, внесшим своим участием вклад в реализацию данного исследования.

Подписано к печати 24.05.05.
Формат 60×84 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 1,27.
Тираж 100 экз. Заказ № 1378

Отпечатано в Издательстве Бурятского госуниверситета
670000, г. Улаан-Удэ, ул. Смолина, 24а

№ 11452

РНБ Русский фонд

2006-4
9178