

УДК 519.711.3: 658

**В.Е. Трушников**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕХОДА ОКСИДА  
МАГНИЯ В УСВАИВАЕМУЮ РАСТЕНИЯМИ ФОРМУ  
В УДОБРЕНИИ ИЗ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
ФОСФОР И МАГНИЙ**

*Рассматривается применение математического моделирования для решения прикладных проблем повышения степени перехода оксида магния в усваиваемую растениями форму при получении фосфорно-магниевых удобрений из отходов горных и химических производств, содержащих фосфор- и магниесодержащие минералы. Анализ адекватности модели с полученными данными в результате экспериментальных исследований показывает соответствие расчетных данных описываемой математической модели с экспериментальными.*

*Ключевые слова: моделирование, оксид магния, плавные магниевые фосфаты, плавление, модуль кислотности шихты.*

---

**Р**еализация стратегии социально-экономического развития России до 2020 года, обеспечения экономической безопасности страны связана с необходимостью существенного повышения эффективности отечественного производства, конкурентоспособности продукции. На стадии добычи сырья некондиционное сырье отправляется в хвостохранилища, которые занимают значительные земельные площади, вызывая техногенные загрязнения. Основная проблема предприятий заключается в использовании морально и физически устаревшего технологического оборудования. Эффективная политика технического развития и перевооружения возможна путем реализации снижения затрат предприятий, включая переработку техногенных отходов, повышения конкурентоспособности продукции и увеличения производительности труда путем повышения результативности производства.

В производстве фосфорных удобрений ограниченность запасов место-

рождений фосфатного сырья ставит задачи увеличения объема выпуска новых типов фосфорных удобрений путем вовлечения в переработку отходов фосфатного сырья и фосфатного сырья с пониженным содержанием  $P_2O_5$  с наличием примесей, которые в различной степени затрудняют переработку такого сырья кислотными методами или электротермическим способом для получения желтого фосфора. Фосфориты, содержащие около 23- 25 %  $P_2O_5$  крупностью менее 10 мм, являются отходами и около 40 лет складировались в отвалы твердых отходов около фосфорного завода в Самарской области. По данным завода их количество составляет 640 тысяч тонн. Отвальные хвосты Ковдорского ГОКа первого поля хвостохранилища, куда они складировались до 1980 года составляют 38 млн. тонн содержат примерно от 12,5% в более ранних отложениях, до 9,5%  $P_2O_5$  более поздних отложениях и около 17-21% MgO. Общеизвестно, что магний является

Таблица 1  
**Химический состав исследуемого сырья, %**  
**(без учета содержания бадделита и прочих)**

Сырье	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	S	F
№ 1	11,90	17,61	27,83	19,94	8,56	2,80	4,85	0,34	1,03	0,07	0,23
№ 2	23,38	1,53	36,90	24,60	4,67	1,62	1,98	0,78	0,73	0,05	2,32
№ 3	25,15	1,04	39,14	20,00	4,38	2,25	2,24	0,72	0,59	0,04	2,41
№ 4	18,21	8,77	32,81	22,40	6,42	2,15	3,27	0,58	0,46	0,06	1,36
№ 5	18,66	8,46	33,42	21,14	6,34	2,33	3,34	0,56	0,44	0,06	1,39
№ 6	18,03	9,33	32,07	22,74	6,20	2,47	3,00	0,71	0,98	0,05	1,71
№ 7	18,70	9,52	32,87	21,13	6,09	2,69	3,09	0,69	0,94	0,05	1,74

четвертым удобрительным компонентом после азота, фосфора и калия. Поэтому вовлечение этих сырьевых ресурсов довольно перспективно. Одним из перспективных направлений переработки такого фосфатного сырья является способ получения термических фосфатов, сущность которого заключается в разрушении неусвояемой растениями кристаллической структуры минералов апатита при плавлении в процессе термического нагрева. В результате быстрого охлаждения расплава и образования мелких гранул подаваемой водой под давлением сохраняется аморфная стеклообразная структура, растворимая в 2 %-ном растворе лимонной кислоты и усвояемая растениями при внесении в почву. Одним из видов термических фосфатов являются плавленые магниевые фосфаты, содержащие два удобрительных компонента: фосфор и магний. Минеральное сырье Ковдорского месторождения, крупнейшего источника фосфатного сырья, является наилучшим для производства плавленых магниевых фосфатов, так как в нем в значительных количествах присутствуют как фосфор-, так и магнийсодержащие минералы. Вовлечение в производство имеющегося в минеральном сырье неиспользуемого магния позволит создать малоотходную технологию

разработки месторождения. Один из основных продуктов Ковдорского ГОКа, апатитовый концентрат доставляется на химические предприятия в центральных районах страны, поэтому транспортировка отходов фосфоритов в обратном направлении вполне доступна.

Наиболее перспективным направлением в этом случае может быть получение плавленых магниевых фосфатов путем смешения мелочи фосфоритов, хвостов магнитной сепарации и отвальных хвостов гравитации в определенных соотношениях. Поскольку производимые за рубежом плавленые магниевые фосфаты содержат от 18 до 21 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1], наиболее перспективной представляется переработка отходов мелочи фосфоритов с отходами обогащения Ковдорского месторождения. Проведенные в данной работе исследования показали, что при смешении отходов мелочи фосфоритов с содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 23,38 до 24,19 % с хвостами магнитной сепарации наиболее целесообразным является шихта с содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18-19%. В табл. 1 представлен состав отвальных хвостов (№ 1), отходов мелочи фосфоритов (№ 2,3), шихты для получения плавленых магниевых фосфатов (№ 4-7).

Исследования термических превращений материалов в данной рабо-

Таблица 2

**Зависимость перехода компонентов шихты в лимонно-растворимую форму от температуры расплава**

№ опыта	Температура расплава, К	Степень перехода в лимонно-растворимую форму, масс. %				
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	F
1	1703	95,0	90,3	91,0	89,4	83,0
2	1743	95,4	91,8	96,2	89,8	81,0
3	1783	96,1	93,6	94,6	88,8	79,0

те проводилось на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик- И. Паулик- Л. Эрдей, скорость нагрева 10 градусов в минуту, навеска массой 1000 мг с шихтами № 7- 10.

Рентгенофазовые исследования проводились методом порошков на дифрактометре «Дрон- 10» со счетчиком Гейгера при медном фильтрованном излучении. Съемка велась в области углов 2  $\theta$  от 3 до 70 градусов, скорость счетчика составляла 0,033 об/с.

На рентгенограмме (рис. 4.2, кривая 3) исчезают пики, характеризующие наличие оксида кальция (2,40 Е, 1,70 Е) и форстерита (2,46 Е). Избыток оксида магния остается в виде пиков (2,106 Е, 1,485 Е). При дальнейшем повышении температуры происходит взаимодействие апатита с образующимися силикатами, очевидно, продуктами реакции являются твердые растворы силикофосфатов, которые при плавлении диссоциируют на более простые составляющие, так как идентифицировать фазы этих твердых растворов не удалось. Данные по усвояемости основных компонентов удобрения приведены в табл. 2.

Расплав выливался в емкость с проточной водой, температура которой составляла 288 К, одновременно на расплав была направлена струя воды для получения мелкогранулированного состава удобрения. Анализировали только полученные частицы размером 0-3 мм, моделирующие по-

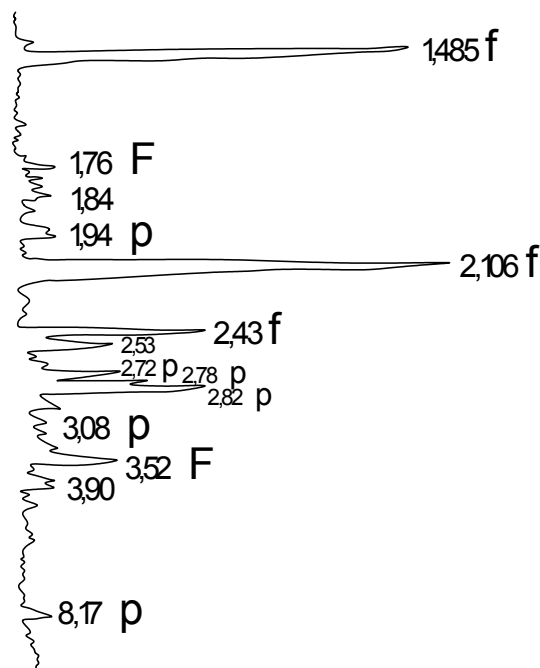
лученные удобрения подобного гранулометрического состава в промышленных условиях при охлаждении водой, подаваемой под давлением, время выдержки расплава при температурах, указанных в табл. 2 составляло 20 мин.

Из таблицы следует, что степень перехода P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MgO в усвояемую растениями форму повышается с ростом температуры, для CaO и SiO<sub>2</sub> повышается до температуры 1743 К, а затем снижается. Степень перехода фтора с ростом температуры уменьшается.

Из пробы опыта № 3 (табл. 2) был выделен нерастворимый в 2 % -ной лимонной кислоте остаток, который составил 5,8 % от взятой навески. Как показал рентгеноструктурный анализ (рис. 1) в остатке присутствуют гидроксилapatит, фторсиликат алюминия и оксид магния. Присутствие оксида магния в нерастворимом в 2% -ной лимонной кислоте остатке объясняется тем, что активность MgO уменьшается с повышением температуры прокаливания. При нагревании выше температуры 773 К оксид магния кристаллизуется, становится очень твердым и приобретает кислото- и водостойкость [2].

В результате плавления шихты № 7 получено удобрение, содержащее 19,9 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , 9,4 % MgO , 36,0 % CaO , 23,6 % SiO<sub>2</sub> , 0,41 % F.

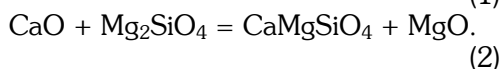
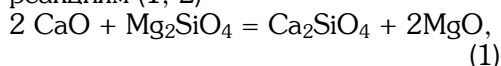
Полученный плавленный магниевый фосфат практически не отличается от



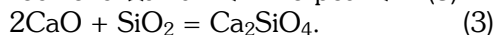
□ - MgO, p - Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, □ - Al(SiF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>

теоретически расчетных удобрений с установленными оптимальными мольными соотношениями [3] и степенью перехода в усвояемую лимонно-растворимую форму.

Оксид магния, присутствующий в нерастворимом остатке, образуется в результате того, что образующийся при декарбонизации оксид кальция вытесняет MgO из его соединений по реакциям (1, 2)



С целью уменьшения содержания оксида магния в нерастворимом остатке в фосфатно-магниевое сырье из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения необходимо вводить кварцит для связывания образующегося оксида кальция по реакции (3)



**Рис. 1. Рентгенограмма нерастворимого в 2%-ном растворе лимонной кислоты остатка шихты № 7**

Наиболее общую и объективную характеристику при решении этого вопроса может дать модуль кислотности шихты (Mк), отражающий отношение суммы оксида кремния и оксида алюминия к сумме оксида кальция и оксида магния [4]. Модуль кислотности полученного плавленного магниевое фосфата Mк = 0,56.

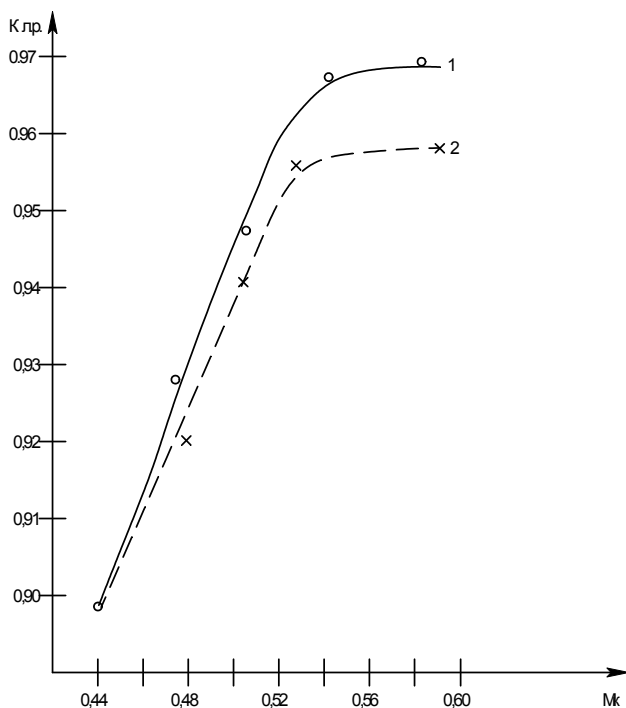
Данные опытов были обработаны и на основании их результатов была разработана математическая модель, описывающая степень перехода оксида магния в усвояемую растениями форму от модуля кислотности шихты.

Установленная закономерность изменения содержания растворимого MgO от величины модуля кислотности шихты описывается логарифмическим уравнением (4)

$$y = \left(1,069 + \frac{k}{20}\right) + \left(0,1985 + \frac{k}{135}\right) \ln x, \quad (4)$$

где  $y$  – содержание лимонно-растворимого MgO,  $x$  – модуль кислотности шихты,  $k$  – увеличение содержания SiO<sub>2</sub> в шихте, при добавлении жидкого стекла, (%).

Повышение степени перехода оксида магния в усвояемую растениями форму при добавлении жидкого стекла объясняется тем, что оксид натрия встраивается в структуру гидроксилпатита, образуя ренанийфосфаты



**Рис. 2. Зависимость содержания растворимого в 2%-ном растворе лимонной кислоты MgO от величины модуля кислотности шихты:**

1 - добавление 5% жидкого стекла, 2 - добавление кварцита, жидкого стекла - 0%

На рис. 2 изображена зависимость содержания лимонно-растворимого оксида магния от значения модуля кислотности в шихте, расплавы выдерживались при температуре 1783 К в течение 20 мин. Зависимость показывает, что оптимальным значениям соответствует шихта с модулем кислотности  $M_k = 0,565$ . При увеличении модуля кислотности с 0,44 до 0,60, путем добавления

па  $NaCaPO_4$ , о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий гидроксилapatита на рентгенограмменерастворимого остатка.

С целью выявления общей зависимости содержания лимонно-растворимого оксида магния от значения модуля кислотности в шихте, в фосфатно-магниевое сырье из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения добавляли жидкое стекло, химического состава (масс. %):  $Na_2O$  - 11,92,  $K_2O$  - 3,60,  $SiO_2$  - 24,65,  $CaO$  - 0,11,  $Al_2O_3$  - 0,13,  $Fe_2O_3$  - 0,06,  $H_2O$  - остальное или кварцит с содержанием  $SiO_2$  - 92,1 %,  $CaO$  - 3,6 %,  $Al_2O_3$  - 0,6 %. Для снижения модуля кислотности в шихту добавляли MgO.

Проверка адекватности модели была подтверждена дальнейшими опытами по плавлению шихт для получения плавяных магниевых фосфатов (рис. 2). Модуль кислотности ( $M_k$ ) изменяли от 0,44 до 0,60.

MgO или кварцита в шихту, содержание лимонно-растворимого MgO возрастает с 90,6 до 96,8 %, при добавлении жидкого стекла с 90,6 до 97,1 %. Некоторое увеличение содержания лимонно-растворимого MgO объясняется тем, что оксид магния в фосфорите присутствует в основном в виде доломита, вследствие добавления кварцита и жидкого стекла уменьшается доля высокотемпературного оксида магния, вытесняемого из форстерита образующимся при декарбонизации оксидом кальция.

Увеличение модуля кислотности выше 0,56 практически не оказывает существенного влияния на увеличение лимонно-растворимого оксида магния, при модуле кислотности 0,59 его содержание составляет лишь 96,9 % при добавлении жидкого стекла. При добавлении мелочи кварцита показа-

тели несколько ниже и составляют 95,8 %.

Исходя из данных полученных исследований (рис. 2), в рассматри-

ваемом плавном магниевом фосфате модуль кислотности  $M_k = 0,565$  является оптимальной величиной.

---

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ando J.* Thermal phosphate. Man. Fert. Process. New York, Basel. 1987. p.93- 124.

2. *Реми Г.* Курс неорганической химии.- М.: Мир, 1972.- т. 1.- 824 с.

3. *Процюк А.П., Пирогов В.И., Чепляев А.И.* Определение требований к плавным магниевым фосфатам и сырью для их

производства // Тезисы докладов шестой Всесоюзной конференции «Фосфаты- 84».- Алма- Ата, 1984.- с.97- 98.

4. *Технология фосфора* / Под ред. *В.Н. Белова, В.А. Ершова.*- Л.: Химия, 1979.- 336 с. **ИДБ**

#### Коротко об авторе

*Трушников В.Е.* – кандидат технических наук, доцент, Ульяновский государственный технический университет, [tvye@yandex.ru](mailto:tvye@yandex.ru)

