

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КИНГИСЕПДСКОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

*В. В. Печковский, А. И. Тетеревков, Р. Я. Мельникова,
А. А. Челноков и М. Д. Мочалина*

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Исследование термических методов переработки фосфоритов представляет большой интерес, так как фосфориты мало пригодны для кислотной переработки из-за значительного содержания в них карбонатов и других примесей [1]. Оболовые фосфориты Кингисеппского месторождения могут быть использованы для производства термофосфатов [2] и обесфторенных фосфатов [3], в связи с чем и было проведено исследование их поведения при нагревании. Исследования, проведенные в этом направлении, либо посвящены изучению фосфоритов других месторождений, либо выполнены в узком интервале температур [4-10].

Поведение фосфоритной муки при нагревании изучали при температуре до 1770° К методами термографии, ИК- и ЭПР-спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

Для исследования была взята кингисеппская фосфоритная мука, содержащая (%): $P_2O_{5\text{общ}}$ — 28.75, $P_2O_{5\text{чист}}$ — 8.12, CaO — 41.30, MgO — 2.67, F — 1.95, CO_2 — 7.26, SiO_2 — 14.7, влаги — 0.30.

Рентгенофазовый анализ выполняли на аппарате УРС-50И с ионизационной камерой на медном излучении при напряжении 35 kV и токе 10 mA.

Инфракрасные спектры получены на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А с призмой NaCl. Образцы в смеси с KBr прессовали в таблетки под давлением до 6 т/см². Рабочая концентрация исследуемого вещества в бромистом калии 0.5—0.66%.

Термографические исследования проводили на дериватографе [11] до 1320° К в открытых тиглях. Образцы весом 580—700 мг нагревали со скоростью 10° в минуту.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЗ-13001 чувствительностью 10⁻¹¹ моля дифенилпикрилгидразида. Съемку вели на порошкообразных образцах при комнатной температуре.

По данным рентгенофазового анализа, исходная фосфоритная мука содержит фосфаты, близкие по структуре к фторапатиту, карбонаты кальция и магния, а также α-кварц (рис. 1, кривая 3).

ИК-спектр исходной фосфоритной муки характеризуется тремя областями интенсивного поглощения: при 1700—1600 см⁻¹ находятся полосы поглощения молекул воды; при 1600—1350 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса, относящаяся к колебаниям карбонат-иона; в области частот 1200—900 см⁻¹ видна широкая диффузионная полоса, связанная с поглощением фосфат-иона (рис. 2, кривая 1).

В спектре ЭПР исходной фосфоритной муки видны шесть линий сверхтонкой структуры и линия поглощения с $g=2.0036$ радикального характера (рис. 3, кривая 1). Линии сверхтонкой структуры относятся к погло-

щению ионов Mn^{2+} [12], которые, по-видимому, замещают ионы кальция в решетке карбонатов или фосфатов. Появление линии поглощения радикального характера объясняется, вероятно, наличием в фосфате органических веществ, содержащих радикалы.

Нагревание фосфоритной муки до $500^{\circ}K$ сопровождается удалением воды, минимум на кривых ДТА и ДТГ соответствует температуре $430^{\circ}K$ (рис. 4). При температурах $500-770^{\circ}K$ наблюдается необратимый экзотермический эффект, сопровождающийся уменьшением веса образца (рис. 4, кривые ДТА и ТГ). Максимальное выделение тепла, отвечающее этому процессу, по кривой ДТА соответствует $603^{\circ}K$. При нагревании образцов в инертной атмосфере экзотермический эффект значительно уменьшается по величине и происходит выделение незначительного количества смолообразных продуктов. На спектрах ЭПР не обнаруживается существенных изменений (рис. 3, кривая 2).

В интервале температур $770-910^{\circ}K$ происходят процессы, связанные с потерей веса образца (рис. 4, кривые ДТГ и ТГ), сопровождающиеся уменьшением содержания лимоннорастворимой P_2O_5 (см. таблицу). На кривой ДТА (рис. 4) при $870^{\circ}K$ виден небольшой минимум, связанный переходом α -кварца в β -кварц [13]. Сужение максимумов и увеличение их интенсивности на ИК-спектре (рис. 2, кривая 2) указывает на совершенствование кристаллической структуры фосфатного вещества фосфорита.

Повышение температуры до $1053^{\circ}K$ вызывает разложение карбоната магния — на кривых ДТГ и ДТА виден один минимум при $1003^{\circ}K$. В интервале температур $910-1053^{\circ}K$ потеря веса образца равна 1.76% . При температурах выше $873^{\circ}K$ содержание лимоннорастворимой P_2O_5 значительно уменьшается (см. таблицу).

При дальнейшем нагревании происходит диссоциация карбоната кальция, минимум на кривых ДТА и ДТГ соответствует $1133^{\circ}K$ (рис. 4). При $1053-1223^{\circ}K$ потеря веса составляет 2.75% . Одновременно происходит уменьшение содержания лимоннорастворимой пятиокиси фосфора

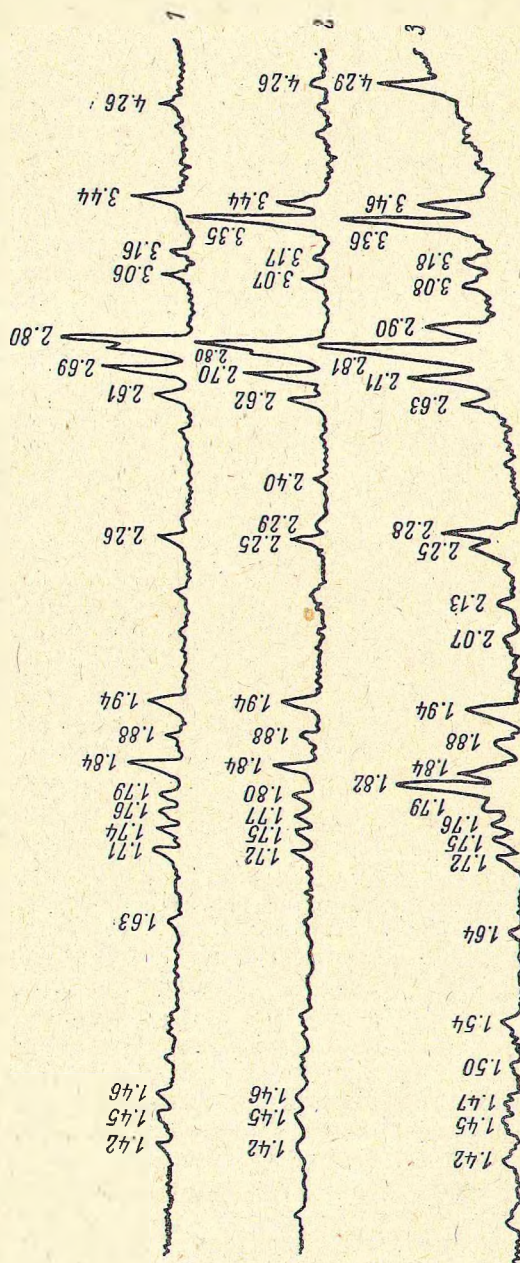


Рис. 1. Рентгенограммы фосфоритной муки, нагретой до различных температур. Температура ($^{\circ}K$): 1 — 1700, 2 — 1273, 3 — исходная мука.

(см. таблицу). В ИК-спектре образцов, нагретых до 1173° К, уменьшается интенсивность пиков в области 1400—1600 см⁻¹, что указывает на уменьшение количества карбонатов.

В спектре ЭПР образца, прокаленного при 1073° К, превалирует широкая полоса поглощения асимметричной формы. Линия поглощения примесного радикала сохраняется, что свидетельствует о его устойчивости при данной температуре.

После нагрева до 1273° К в фосфоритной муке содержится фосфат со структурой апатита, α-кварц и незначительное количество свободной окиси кальция (рис. 1, кривая 2). В ИК-спектре фосфата, нагретого до 1273° К, сохраняются полосы поглощения в интервале 1400—1600 см⁻¹, характерные для иона карбоната (рис. 2, кривая 5). Вероятно, сохраняется часть карбоната, связанного с фосфатным веществом. В спектре ЭПР исчез сигнал радикального характера. Спектр представляет широкий синглет (рис. 3, кривая 5).

Нагревание фосфоритной муки до температуры 1700—1770° К осуществляли в силитовой печи в фарфоровых или корундовых тиглях.

Повышение температуры до 1700° К приводит к спеканию фосфоритной муки в монолит, по-видимому, вследствие образования легкоплавкой эвтектики с силикатами. При этом в спеке уменьшается содержание лимоннорастворимой Р₂О₅ и фтора (см. таблицу). Рентгенофазовый анализ показал, что основным компонентом спека является фосфат со структурой апатита. В спектре отсутствуют линии, характерные для α-кварца и окиси кальция, которые расходуются на образование стеклообразных силикатов. При этой температуре происходит полное удаление углекислоты — в ИК-спектре исчезают полосы

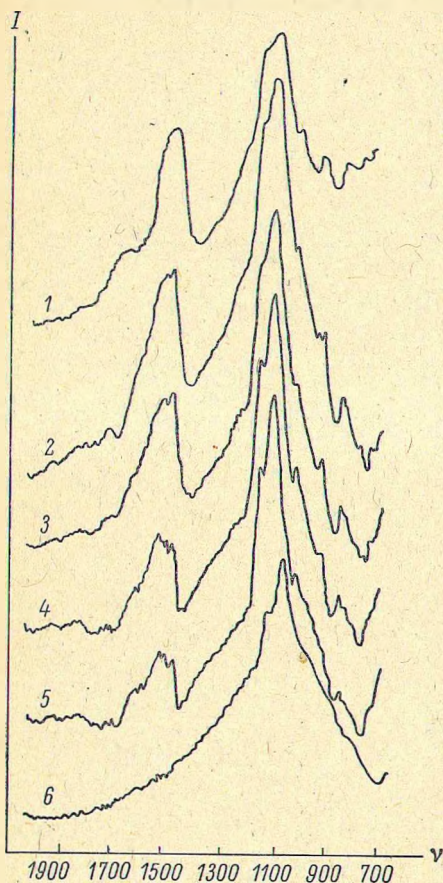


Рис. 2. Инфракрасные спектры кингешешской фосфоритной муки, нагретой до различных температур.

I — интенсивность поглощения, ν — частота (см⁻¹).
1 — исходная мука; температура (°К): 2 — 873, 3 — 1023, 4 — 1173, 5 — 1273, 6 — 1700.

поглощения карбонат иона (рис. 2, кривая 6). В спектре ЭПР вновь появляются пики, характерные для ионов Mn²⁺ (рис. 3, кривая 6).

Повышение температуры до 1770° К приводит к плавлению фосфорита. После 2-часовой выдержки расплава при этой температуре и закалки

Влияние температуры прокалики на состав фосфоритной муки

Состав	Содержание (%) при температуре (°К)								
	в исходной фосфоритной муке	773	873	973	1073	1173	1273	1700	1770
P ₂ O ₅ _{общ}	28.75	28.75	28.80	29.00	29.00	29.10	29.50	30.00	28.75
P ₂ O ₅ _{х.р}	8.12	7.60	7.35	6.15	5.10	3.95	3.30	2.87	25.70
F	1.95	—	—	—	—	—	2.22	1.32	0.23

его выливанием на металлическую плиту получен стекловидный обесфторенный фосфат с высокой растворимостью в лимонной кислоте (см. таблицу).

Экзотермический эффект в интервале температур 500—770° К, по видимому, связан с выгоранием органических веществ (рис. 4, кривая ДТА). Аналогичное явление отмечено при исследовании фосфоритов Кара-Тая [8].

Представляет интерес вещественный состав кингисеппской фосфоритной муки, который можно рассчитать по результатам химического и термографического анализов. По литературным данным [4-6, 10], усвояемая часть фосфоритов представлена курскитом $[\text{Ca}_{10}\text{P}_{48}\text{C}_{1.2}\text{O}_{22.8}(\text{Fe}_1\text{OH})_{3.2}]$, и усвояемая — франколитом $[\text{Ca}_{10}\text{P}_{5.2}\text{C}_{0.8}\text{O}_{23.2}\text{F}_{1.8}(\text{OH})]$. Количество карбонатов магния и кальция нашли по уменьшению веса образца в интервале температур, соответствующих их диссоциации (рис. 4, кривая ТГ). Кингисеппская фосфоритная мука содержит (% в пересчете на сухое): франколита — 54.0, курскита — 23.0, карбоната магния — 3.4, карбоната кальция — 6.2, двуокиси кремния и силикатов — 14.7. Результаты расчета не противоречат данным рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 3), так как курскит и франколит имеют структуру, близкую к фторапатиту.

В соответствии с расчетным вещественным составом потеря веса при прокаливании за счет удаления сорбированной влаги и воды из состава менее устойчивого курскита, углекислого газа из карбонатов и курскита должна составить 6.79%.

Фактическая потеря веса при нагреве до 1223° К равна 6.93%, т. е. расчетные и опытные данные согласуются удовлетворительно. Наличие незначительного содержания лимоннорастворимой P_2O_5 (см. таблицу) объясняется несовершенством кристаллической структуры фосфатов, образующихся при разложении курскита.

Из данных ИК-спектров видно, что при нагреве до 1273° К не происходит полного удаления углекислоты, так как сохраняются полосы поглощения в области 1400—1600 см^{-1} (рис. 2, кривая 5). Очевидно, в фосфорите содержится карбонат-ион, входящий в состав термически устойчивого франколита. Уменьшение содержания лимоннорастворимой P_2O_5 при нагревании фосфоритной муки объясняется разложением усвояемого курскита и образованием фторапатита. Содержание фтора при нагреве до 1273° К увеличивается до 2.22% (см. таблицу).

После нагрева до 1073° К в спектре ЭПР исчезают линии сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} (рис. 3, кривая 4). Возможно, что соединения марганца, дававшие ранее пики в спектре ЭПР, превращаются в окислы,

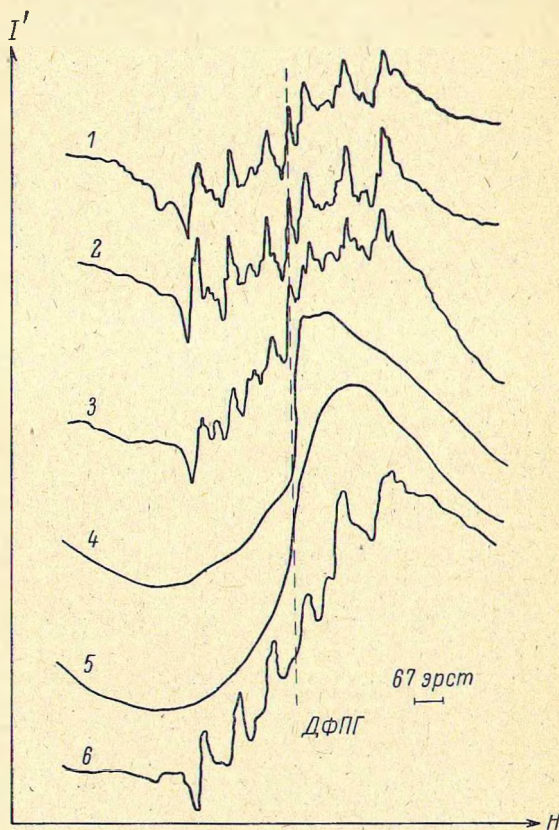


Рис. 3. Спектры ЭПР кингисеппской фосфоритной муки после нагрева до различных температур.

1 — исходная мука; температура (°К): 2 — 673, 3 — 873, 4 — 1073, 5 — 1273, 6 — 1700.

часть которых может быть ферромагнитной. По температуре изменения спектра можно полагать, что марганец входил в состав карбоната магния в качестве изоморфной примеси. При высоких температурах окислы марганца (например, Mn_2O_3), образовавшиеся при разложении карбонатов, диссоциируют с отщеплением кислорода и ионы Mn^{2+} внедряются в решетку образующегося фторапатита. Mn_2O_3 разлагается при $1620^\circ K$ [13].

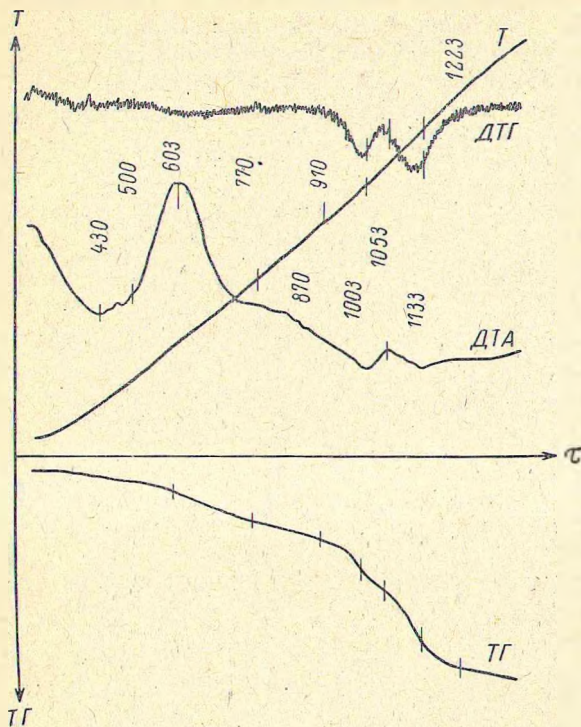


Рис. 4. Дериватограмма кингисеппской фосфоритной муки.

Скорость нагрева 10° в минуту, навеска 588 мг, чувствительность по ДТА и ДТГ $1/5$.

T — температура ($^\circ K$), τ — время.

Потеря веса без учета удаления фтора при полном разложении карбонатов, франколита и курскита должна составить в соответствии с расчетным составом 8.20%, фактически

расхождение опытных и расчетных данных объясняется частичным удалением фтора (см. таблицу). Дальнейшее повышение температуры до $1770^\circ K$ приводит к расплавлению фосфата. Появление жидкой фазы облегчает удаление фтора, за 2 часа степень обесфторивания достигает 88%. Закаленный обесфторенный продукт имеет стекловидную структуру и содержит 25.70% лимоннорастворимой P_2O_5 .

Выводы

Фосфатное вещество в кингисеппской фосфоритной муке представлено курскитом и франколитом, двуокись кремния содержится в виде α -кварца и силикатов.

В интервале температур $910-1223^\circ K$ происходит диссоциация карбонатов магния и кальция и разложение курскита. Последний процесс сопровождается образованием фторапатита и трикальцийфосфата с более совершенной кристаллической решеткой, что приводит к уменьшению растворимости фосфата в 2%-й лимонной кислоте.

Полное разложение франколита наблюдается при нагревании до $1700^\circ K$, при этом удаляется свыше 30% фтора.

Повышение температуры до $1770^\circ K$ приводит к плавлению фосфата. После 2-часовой выдержки расплава при этой температуре содержание фтора снижается до 0.23%. Закаленный плав имеет стекловидную структуру и хорошо растворяется в лимонной кислоте.

- [1] М. Е. Позип. Технология минеральных солей. Госхимиздат, Л. (1961). — [2] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Л. И. Леонова, А. И. Тетеревков, Изв. АН БССР, Сер. хим., 4, 58 (1967). — [3] В. В. Печковский, А. Л. Мосса, И. А. Двинденко, В. А. Менх, Инж.-физ. ж., 14, 5 (1968). — [4] С. И. Вольфович, А. Б. Гриншпан, А. Б. Шехер, ДАН СССР, 85, 1, 137 (1952). — [5] И. Д. Борнеман-Старыневич, Н. В. Белов, ДАН СССР, 26, 8 (1940); 90, 1 (1953). — [6] Г. И. Бушинский, Изв. АН СССР, Сер. геологии, 1 (1954). — [7] Ф. А. Кавицкая, Тр. ГосНИИ горнохимического сырья, Геология месторождения фосфоритов, 7, 280 (1962). — [8] И. А. Ломтёва, Д. А. Патрушев, Е. С. Амелин. В сб.: «Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов». Изд. «Наука», М.—Л., 3 (1965). — [9] J. Ando a. S. Matsuno, VI. Chem. Soc., Japan, 39, 9, 1945 (1966). — [10] Р. П. Озеров, Л. Б. Гриншпан, Г. И. Бушинский, и М. В. Курман, ЖПХ, XXXVII, 4, 716 (1964). — [11] F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely, Z. anal. Ch., 160, 241 (1958). — [12] Р. Драго. Физические методы в неорганической химии. Изд. «Мир», М., 369 (1967). — [13] Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат (1965).

Поступило в Редакцию
11 апреля 1968 г.

№ 3, 1970 г.

УДК 661.41 : 546.72 : 546.131

О ДЕЙСТВИИ КИСЛОРОДА НА ХЛОРИСТОЕ ЖЕЛЕЗО ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. И. Тетеревков, Я. Е. Вильянский и М. В. Лапина

Уральский политехнический институт имени С. М. Кирова и Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

В процессах хлорирования ферросплавов, многих руд и шлаков, кроме основных продуктов, обычно образуются значительные количества безводных хлоридов железа, имеющих ограниченную возможность непосредственного использования. Поэтому представляют интерес способы переработки этих хлоридов в другие продукты, прежде всего в хлор и окись железа. Простейшим способом такого рода должно быть вытеснение хлора из хлорида кислородом при нагревании. Действие кислорода на хлорид железа (III) предлагается в нескольких патентах. Изучено разложение хлорида железа (II) смесью воздуха и водяного пара [1]. Взаимодействие хлорида железа (II) с кислородом изучается в нашей работе.

Первую серию опытов проводили в интервале температур 573—773° К в продолжение 30 и 60 минут при постоянной скорости подачи технического кислорода (100 см³/мин.). Хлористое железо получали действием сухого хлористого водорода на чистое железо [2]. Лодочку с навеской 3.5 г FeCl₂ помещали в горизонтальную фарфоровую трубку с внутренним диаметром 18 мм, установленную в трубчатой электропечи с длиной зоны нагрева 300 мм. За ходом процесса следили по содержанию хлора в отходящем газе, для чего газ из реакционной трубки направляли в два последовательно установленных барботажных поглотителя с раствором КJ.

Для иллюстрации результатов на рис. 1 приведено несколько экспериментальных кривых, полученных в 30-минутных опытах. Скорость процесса вначале ускоренно возрастает, затем проходит через максимум. Начальная скорость, следующая за непродолжительным индукционным периодом, непрерывно увеличивается с температурой. Однако наибольшая средняя за время опыта скорость, о которой можно судить по величине площади под кривой, и наибольший выход хлора (рис. 2) наблюдаются при 703° К. Такого же вида кривые скоростей, как на рис. 1, были получены и в 60-минутных опытах с той разницей, что здесь затухание процесса к концу опыта продвинулось дальше.