

дение в твердую фазу такого количества нитрата кальция может быть проведено при положительных температурах без применения дорогостоящих холодильных установок.

В ы в о д ы

Циркуляция дикальцийфосфата в процессе азотнокислотной переработки фосфатного сырья позволяет повысить на 8—30% степень выделения нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки апатита.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974. 1239 с. — [2] Белопольский А. П., Шульгина М. Н., Серебренникова М. Т. и др. — ЖПХ, 1937, т. 10, вып. 3, с. 403—408. — [3] Белопольский А. П., Серебренникова М. Т., Шпунт С. Я. — ЖПХ, 1937, т. 10, вып. 7, с. 1523—1530. — [4] Plusje M. — Ind. Chim., 1948, p. 374—376. — [5] Plusje M. — Chem. weekb., 1955, vol. 51, N 23, p. 416—419. — [6] Flatt R., Brunisholz G., Blumer O. — Helv. chim. acta, 1955, vol. 38, F. 2, т. 374—376. — [7] Flatt R., Brunisholz G., Denereas A. — Helv. chim. acta, 1956, vol. 39, N 2, p. 473—483. — [8] Flatt R., Welhelm J., Brunisholz G., Fell G., Helv. chim. acta, 1954, vol. 37, F. 2, p. 607—612. — [9] Позин М. Е., Копылов Б. А., Ван-Ли-Шэн. — ЖПХ, 1961, т. 34, вып. 5, с. 994—1001.

Поступило в Редакцию
14 мая 1983 г.

УДК 661.632

ЖПХ, № 10, 1984 г.

ДЕКАРБОНИЗАЦИОННЫЙ ОБЖИГ ФОСФОРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САРДАРА

Е. Д. Дзюба, В. В. Печковский, В. И. Ковалишина, Н. А. Иевович,
А. В. Чубаров

В связи с ростом потребности в фосфатных удобрениях возникла необходимость вовлечения в переработку руд, содержащих значительные количества примесей, в том числе в виде карбонатов кальция и магния. При кислотной переработке высокое содержание карбонатов в фосфатном сырье (более 6 мас%) приводит к вспениванию пульпы в реакторах и к повышенному расходу кислоты. При восстановлении фосфатов каждый процент CO_2 карбонатов, содержащийся в руде, загружаемой в печь для переработки на элементарный фосфор, вызывает дополнительный расход ~0.2 кВт·ч электроэнергии на 1 кг фосфора [1]. В промышленной практике для разложения карбонатных минералов, удаления влаги и органического вещества применяют декарбонизационный обжиг карбонатных фосфоритов, а затем перерабатывают их либо кислотными, либо высокотемпературными методами на удобрения, обесфторенные фосфаты или элементарный фосфор.

Целью данной работы явилось изучение физико-химических свойств карбонатного фосфорита месторождения Сардара и химических превращений, протекающих при его термической обработке.

В литературе [2] имеются сведения о вещественном составе фосфоритов указанного месторождения и процессах, протекающих при термообработке их до температуры 900°. Однако эти данные неполные и, кроме того, на практике переработку фосфатного сырья высокотемпературными методами осуществляют при температурах 1400—1500°.

Химический состав исходных фосфоритов

Вещество	Содержание (мас%)		Вещество	Содержание (мас%)	
	проба № 7	проба № 11		проба № 7	проба № 11
P ₂ O ₅	24.90	20.22	Fe ₂ O ₃	0.77	0.53
CaO	45.37	48.32	CO ₂	8.44	14.63
MgO	1.43	1.96	F	2.86	2.51
SiO ₂	5.56	4.10	S	1.46	1.64
Al ₂ O ₃	1.23	0.77	П. п. п.*	13.33	18.65

* Образцы прокалены при 1000° в течение 30 мин.

Химический анализ двух образцов фосфоритов * Сардаринского месторождения приведен в таблице.

Обжиг фосфоритов осуществляли в лабораторной высокотемпературной печи в стационарном слое в интервале температур 600—1500° в течение 0.5 ч. Скорость нагрева образца составляла ~7 град/мин. Определение содержания основных компонентов фосфатного сырья и продуктов обжига проводили по стандартным методикам [3, 4]. Дифрактограммы образцов снимали на рентгеновской установке Дрон-0.5 с использованием источника отфильтрованного медного излучения. Инфракрасные спектры поглощения исследуемых веществ записаны на спектрофотометре Spесord 75IRc применением методики прессования образца с бромистым калием.

По данным химического анализа (см. таблицу), исследуемые образцы фосфоритов различаются в основном по содержанию карбонатов. Образцы проб № 7 и 11 имеют идентичные дифрактограммы и, согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 1), в их состав входят три основных компонента: фосфатная, карбонатная и силикатная. Фосфатная часть представлена фторкарбонатапатитом, которому на рентгенограмме отвечают характерные пики с межплоскостными расстояниями 3.43, 2.79, 2.69 и 2.24 Å. Наличие фторкарбонатапатита в исходном фосфорите подтверждают и данные ИК спектроскопии (рис. 2, кривая 1): дублет 1429—1456 см⁻¹ и частота 870 см⁻¹ на ИК спектре поглощения характеризуют замещение группы PO₄³⁻ в фторапатите на группу CO₃²⁻ [5].

Карбонатная составляющая сардаринского фосфорита представлена в основном кальцитом, о чем свидетельствует сильный дифракционный рефлекс с $d=3.02$ Å на рентгенограмме и частоты 866 и 712 см⁻¹ в ИК спектре поглощения. Силикатная часть в составе фосфорита представлена α-кварцем (низкотемпературная форма), то подтверждают данные рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии: характерный пик с $d=3.34$ Å на рентгенограмме и дублет 797—778 см⁻¹ в ИК спектре.

Результаты термографических исследований в основном согласуются с литературными данными [2], но в настоящем сообщении более детально представлены кривые ТГ, ДТГ и ДТА на дериватограмме при нагревании образца в диапазоне температур 20—600°, где протекают процессы удаления адсорбированной влаги, связанной воды и выгорания органического вещества (рис. 3). Наблюдаемое различие объясняется, по-видимому, тем, что в данной работе при термографировании образца запись дериватограммы осуществляли при более высокой чувствительности, поэтому нами зарегистрированы эффекты на кривой ДТГ и перегибы на ТГ.

При динамическом режиме нагревания образца декарбонизация, т. е. разложение карбонатсодержащих составляющих фосфорита, и удаление CO₂ в газовую фазу происходят при температурах выше 600° и в первую

* Образцы фосфоритов были представлены Среднеазиатским научно-исследовательским институтом геологии и минерального сырья.

очередь начинается разложение фторкарбонатапатита. Удаление CO_2 из кристаллической структуры фосфатного вещества сопровождается перестройкой дефектной решетки фторкарбонатапатита в решетку фторапатита [6], что экспериментально подтверждается данными рентгенофазо-

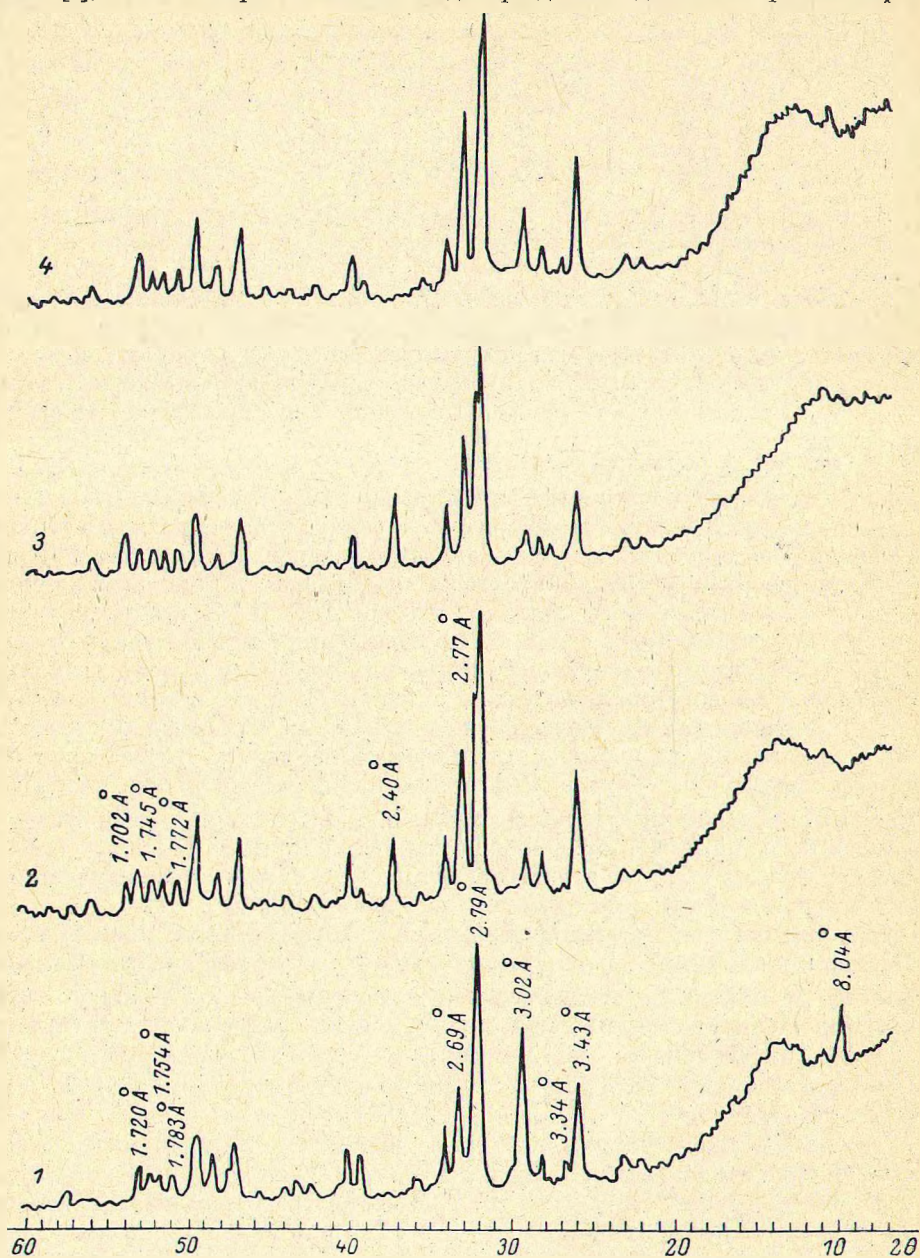


Рис. 1. Рентгенограммы исходного фосфорита (1) и продуктов, полученных при нагревании.

Температура ($^{\circ}\text{C}$): 2 — 900, 3 — 1400, выдержка 30 мин; 4 — 1400 с добавкой 15% SiO_2 , выдержка 30 мин.

Проба: 1, 2 — № 7; 3, 4 — № 11.

вого анализа и ИК спектроскопии. Так, на дифрактограмме образца (рис. 1, кривая 2) исчезает пик с $d=8.04$ Å, принадлежащий фторкарбонатапатиту, и появляется рефлекс с $d=2.77$ Å, характерный для фторапатита, а кроме того, происходит сдвиг пиков $1.783 \rightarrow 1.772$, $1.754 \rightarrow 1.745$, $1.720 \rightarrow 1.702$ Å и некоторых других за счет уменьшения параметра a кри-

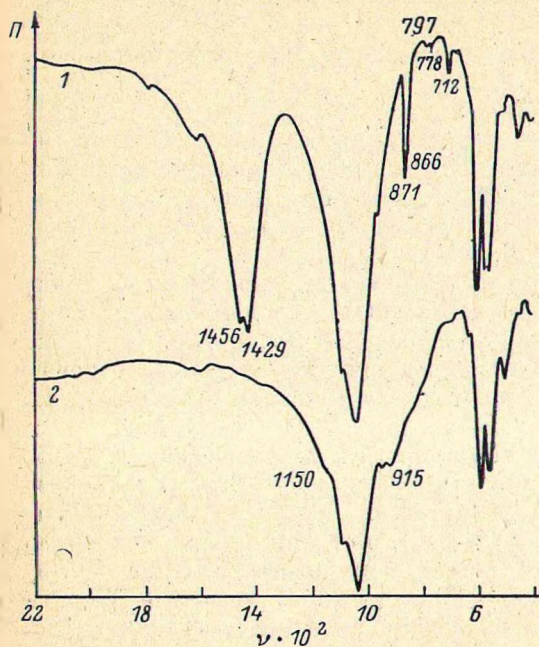


Рис. 2. ИК спектры поглощения исходного фосфорита (1) и продуктов, полученных при нагревании до температуры 1400° (2).

Π — пропускание (%), ν — волновое число (см^{-1}).

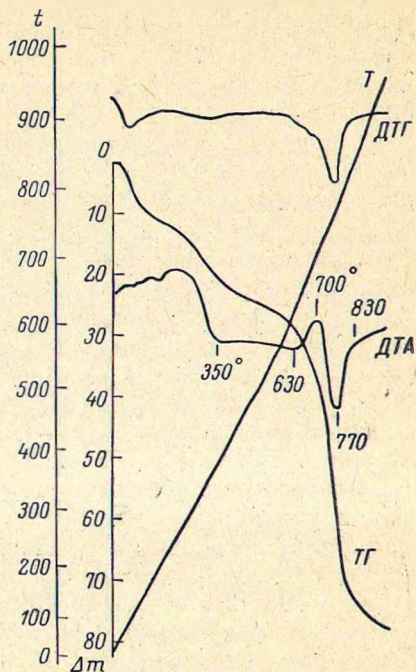


Рис. 3. Дериватограмма фосфорита месторождения Сардара (проба № 7).

t — температура ($^{\circ}\text{C}$), Δm — потеря массы (мг).
Условия съемки: навеска 580 мг, $v_{\text{нагр}} = 5$ град/мин, $\text{TГ} = 100$ мг, $\text{ДТА} = 1/5$, $\text{ДТГ} = 1/10$.

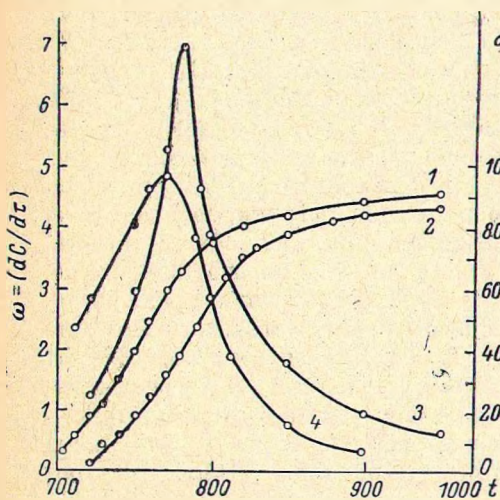


Рис. 4. Зависимость степени α (%) (1, 2) и скорости декарбонизации ω фосфорита (3, 4) от температуры t ($^{\circ}\text{C}$) при нагревании образца в неизотермических условиях. Скорость нагрева (град/мин): 1, 4 — 5; 2, 3 — 7.5.

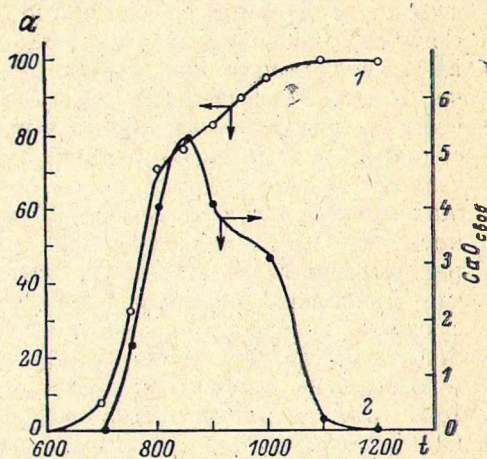


Рис. 5. Зависимость степени декарбонизации (1) фосфорита (%) и содержания $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (2) от температуры t ($^{\circ}\text{C}$). Время выдержки образца 30 мин, проба № 7.

сталлической решетки при разложении фторкарбонатапатита до фторапатита [6].

Глубокий эндотермический эффект с минимумом при 770° на кривой ДТА (рис. 3) обусловлен диссоциацией кальцита. Согласно кривой потери массы образца (ТГ), в интервале температур $700\text{--}850^{\circ}$ разложение карбонатов протекает наиболее интенсивно и в газовую фазу выделяется около 80% CO_2 .

Используя методику расчета кинетических параметров в неизотермических условиях [7], из экспериментальных данных термического анализа была рассчитана энергия активации процесса декарбонизации фосфорита Сардаринского месторождения, среднее значение которой составляет 78 кДж/моль. Исходные данные, использованные для расчета энергии активации, представлены на рис. 4.

Так как фазовый состав фосфоритов проб № 7 и 11 идентичен, а характер процессов декарбонизации у них аналогичен, то в данном разделе работы по исследованию химических превращений фосфоритов Сардаринского месторождения при нагревании в неподвижном слое в электропечи в диапазоне температур $600\text{--}1500^{\circ}$ приведены в основном результаты, полученные для пробы № 7.

Согласно экспериментальным данным (рис. 5), удаление CO_2 из фосфорита начинается при температуре выше 600° так же, как и в условиях неизотермического нагрева. Наиболее активно процесс декарбонизации протекает в интервале температур $700\text{--}850^{\circ}$, при этом степень декарбонизации возрастает от 7.7 до 76.2% . Однако даже при нагревании образца до 1000° и выдерживании его в течение 30 мин полного удаления CO_2 в газовую фазу не происходит и степень декарбонизации составляет 96% (рис. 5, кривая 1). Полное удаление CO_2 из исследуемого фосфорита наблюдается только при температуре 1100° . Это свидетельствует о том, что карбонат-ион прочно связан в структуре фосфатного вещества и его удаление связано с разрушением апатитовой структуры.

При термической диссоциации кальцита, входящего в состав фосфорита, выделяется свободный оксид кальция, который обнаруживается рентгенофазовым анализом: на дифрактограмме ему соответствуют пики с межплоскостными расстояниями 2.78 , 2.40 и 1.70 Å (рис. 1, кривая 2). Согласно экспериментальным данным (рис. 5), свободный CaO обнаруживается в образцах, полученных при более высоких температурах (750°), чем начинается выделение CO_2 в газовую фазу (700°). Это объясняется тем, что удаление CO_2 в газовую фазу может происходить как в результате диссоциации доломита, который присутствует в исходном сырье в незначительном количестве, так и за счет разложения фторкарбонатапатита. Максимальное количество $\text{CaO}_{\text{своб}}$ содержится в образцах, обжиг которых проводили при температуре 850° (рис. 5, кривая 2). С повышением температуры обжига до $900\text{--}950^{\circ}$ содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в образцах снижается, что объясняется взаимодействием последнего с кремнеземом, который присутствует в исходном фосфатном сырье. Однако имеющегося в фосфорите SiO_2 недостаточно, чтобы полностью связать свободный CaO в силикаты, поэтому $\text{CaO}_{\text{своб}}$ обнаруживается в составе продуктов вплоть до $1400\text{--}1500^{\circ}$ (рис. 1, кривая 3). При добавлении к фосфориту SiO_2 свободный оксид кальция связывается в силикаты кальция и на рентгенограммах исчезают пики, которые характеризовали $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (рис. 1, кривая 4). Образующиеся силикаты кальция обнаруживаются в составе продуктов обжига как рентгенофазовым анализом, так и, особенно отчетливо, методом ИК спектроскопии: в спектре поглощения появляются характерные для силикатов частота 915 см^{-1} и плечо 1150 см^{-1} (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, в составе продуктов обжига сардаринского фосфорита, полученных в интервале температур $1000\text{--}1300^{\circ}$, присутствуют фторапатит, CaO и силикат кальция состава Ca_2SiO_4 . С повышением температуры обжига до $1400\text{--}1500^{\circ}$ количество $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в фосфорите уменьшается (рис. 5, кривая 2). Но одновременно с уменьшением $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в составе образцов,

полученных при 1400 и 1500°, появляется тетракальцийфосфат, присутствие которого регистрируется рентгенофазовым анализом. Образование тетракальцийфосфата происходит, по-видимому, при взаимодействии $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и трикальцийфосфата, который является продуктом разложения фторапатита [8].

При обжиге фосфорита в атмосфере сухого воздуха при температуре 1400° заметного выделения фтора в газовую фазу не наблюдается. Очевидно, в продуктах обжига он находится в виде соединения CaF_2 , который наряду с трикальцийфосфатом является вторым продуктом диссоциации фторапатита. Выделение соединений фтора в газовую фазу при термообработке исследуемого фосфорита в атмосфере сухого воздуха отмечено только при температуре 1500°, когда фосфорит плавится.

В данной работе была предпринята попытка отделения свободной CaO путем гашения и отмывки водой. Исходя из данных термического анализа обжиг фосфорита проводили при температуре 850° в течение 30 мин. Прокаленный фосфорит охлаждали и обрабатывали водой при отношении ж : т = 30. Суспензию перемешивали в течение 10 мин, а затем фильтровали. Отмывку вели декантацией до $\text{pH} \sim 7$. Степень извлечения $\text{CaO}_{\text{своб}}$ составила 90—95%, а содержание P_2O_5 в отмытом продукте увеличилось на 3.5—4.0 абс%.

Таким образом, термообработка и последующая отмывка фосфорита способствуют удалению карбонатных примесей, увеличивают содержание полезного компонента в сырье и делают возможным его дальнейшую кислотную переработку.

В ы в о д ы

На основании проведенных комплексных исследований карбонатных фосфоритов Сардаринского месторождения установлено: 1) декарбонизация фосфорита до полного удаления CO_2 в газовую фазу протекает в широком диапазоне температур и заканчивается при 1100°; 2) максимальное содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ образуется в продуктах обжига фосфорита при температуре 850°; путем гашения и отмывки образующийся $\text{CaO}_{\text{своб}}$ можно отделить от фосфора, в результате чего содержание P_2O_5 в сырье увеличивается на 3.5—4.0 абс% и возможна его дальнейшая кислотная переработка; 3) при высокотемпературном обжиге фосфорита (1000—1500°) протекают сложные физико-химические превращения в сырье, в результате которых образуются силикаты кальция, тетракальцийфосфат и другие соединения; 4) заметное выделение фтора в газовую фазу в токе сухого воздуха начинается с переходом фосфоритов в расплав.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Breil G. — Ing. Technik, 1970, vol. 42, № 4, p. 213—218. — [2] Амирова А. М., Соколов С. И., Нарметова Н., Юсупова Ф. М. — Узб. хим. ж., 1981, № 1, с. 8—13. — [3] Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Л., 1968. 127 с. — [4] Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений / Под ред. И. Б. Мойжес. Л.: Химия, 1973. 216 с. — [5] Черенкова Г. И. Изучение анионных группировок в апатите методом ИК спектроскопии: Автореф. кан. дис. М.: Изд-во Унив. Дружбы Народов им. Патриса Лумумбы, 1982. 20 с. — [6] Занин Ю. Н. Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений. Новосибирск: Наука, 1975. 210 с. — [7] Гропянов В. М., Абакумов В. Г., Дроздецкая Г. В. — Изв. вузов, Хим. и хим. технол., 1976, т. 19, № 7, с. 1054—1058. — [8] Шумаков Н. С. Разработка технологии термической подготовки и окискования мелких фракций фосфоритов Каратау для производства фосфора: Автореф. канд. дис. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982. 48 с.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
4 мая 1983 г.