

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, С. С. ГУСЕВ

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ  
И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ**

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Основным фосфорсодержащим веществом природных фосфатных руд является, как правило, кальцийфторапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . В качестве примесей в их составе имеются карбонаты кальция и магния, кварц, алюмосиликаты, лимонит и некоторые другие минералы. В работе [1] было показано, что предварительная термообработка фосфоритов ведет к улучшению технико-экономических показателей производства фосфора электротермическим методом за счет удаления из руды углекислоты, воды и органических веществ. Поэтому исследование превращений, происходящих при нагревании фосфоритов, представляет практический и научный интерес.

В настоящей работе была предпринята попытка изучить состав природных фосфоритов, а также продуктов их обжига с помощью метода инфракрасной спектроскопии.

Проведение такого рода исследований представляло интерес еще и потому, что поглощение природных фосфатных руд в инфракрасной области практически не изучалось [2, 3].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Объектами исследования служили фосфориты Кингисеппского, Эстонского (Маарду), Вятского и Егорьевского месторождений, химический состав которых приведен в таблице.

Таблица

**Химический состав исследуемых фосфоритов**

Фосфорит	Состав, % (в пересчете на сухое вещество)					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	F
Вятский (флотационный концентрат)	28,1	44,5	3,2	0,8	6,2	2,7
Егорьевский (флотационный концентрат)	28,5	43,2	4,0	1,5	5,0	2,9
Эстонский (Маарду, первичный концентрат)	25,0	36,0	2,3	1,3	3,5	2,3
Кингисеппский	28,8	41,3	—	—	7,3	2,0

Термообработку образцов проводили при температурах до 1000°C в муфельной печи со скоростью нагрева до 10° в минуту. Размер частиц ~ 0,025 мм, навеска 10 г.

Инфракрасные спектры поглощения были получены на спектрофотометре ИКС-14А в области  $660\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  (призма NaCl). Образцы для спектрального исследования были получены с использованием методики прессования в бромистом калии (рабочая концентрация фосфоритов —  $0,5\text{ вес.}\%$ ). Параллельно было проведено исследование спектров указанных объектов, полученных с помощью методики растирания образцов в вазелиновом масле («нуйол»-метод).

За исключением участков, где поглощает иммерсионная среда, ИК-спектры фосфоритов практически совпадали со спектрами тех же объектов, полученными с помощью методики прессования в бромистом калии.

Точность определения волновых чисел составляла  $\pm 5\text{ см}^{-1}$ . Спектральные кривые представлены на рисунке.

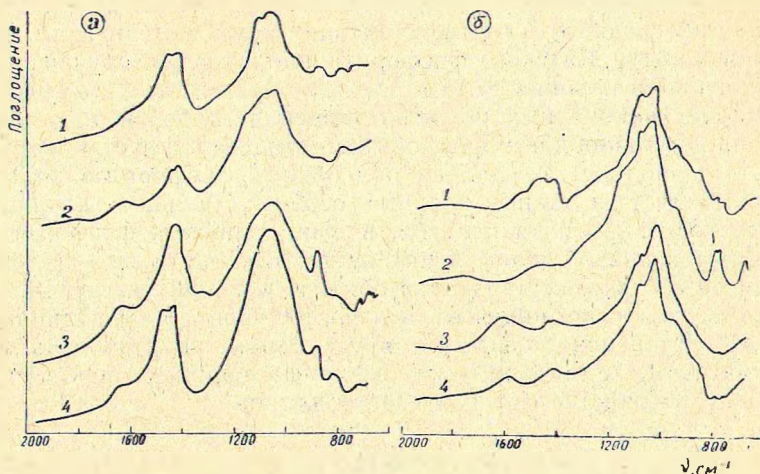


Рис. Инфракрасные спектры поглощения природных фосфоритов (а) и продуктов их термической обработки (б). Фосфориты: 1 — кингисеппский, 2 — эстонский, 3 — вятский, 4 — егорьевский.

Анализ спектров поглощения исходных фосфоритов позволяет прежде всего сделать следующие заключения общего характера: спектры характеризуются тремя областями интенсивного поглощения при  $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . В области  $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  лежат полосы поглощения молекул воды. В участке  $1600\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса, имеющая в спектрах всех фосфоритов, кроме Вятского, дублетную структуру. В области  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$  широкая диффузная полоса с максимумом при  $1050\text{ см}^{-1}$  является, вероятно, результатом слияния ряда полос, частоты максимумов которых определить затруднительно. Кроме того, в области низких частот имеется ряд резких полос средней интенсивности при  $875$ ,  $810$ ,  $785$  и  $710\text{ см}^{-1}$ .

Термообработка фосфоритов приводит к изменению характера поглощения во всем спектральном интервале.

Резко снижается интенсивность двойной полосы в интервале  $1600\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  и происходит перераспределение интенсивностей в участке  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , где становятся более выраженными полюсы при  $1100$ ,  $1050$  и  $990\text{ см}^{-1}$ . Низкочастотные полосы практически исчезают, за исключением спектра фосфорита Эстонского месторождения, где появляется дублетная полоса при  $795\text{--}815\text{ см}^{-1}$ , происхождение которой пока неясно.

Интересны изменения поглощения в области  $1600\text{--}1350$ ,  $875$  и  $710\text{ см}^{-1}$ . Интенсивности полос с максимумами при  $1450\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ ,  $875\text{ см}^{-1}$  и  $710\text{ см}^{-1}$  количественно коррелируются с содержанием кар-

бонатов в исходных фосфоритах. Обжиг приводит к резкому снижению интенсивности этих трех полос.

Если принять во внимание, что в работах [4, 5] приведено отнесение аналогичных частот к колебаниям карбонат-иона в спектрах некоторых природных карбонатов, то можно предположить, что и в данном случае при 1450—1420  $см^{-1}$  (валентное асимметричное колебание), 875 и 710  $см^{-1}$  (деформационные колебания) находятся полосы поглощения карбонатов, содержащихся в фосфоритах. Что касается расщепления полосы 1450—1420  $см^{-1}$ , то оно может явиться результатом наложения полосы поглощения карбонат-ионов, принадлежащих разным солям. Естественно, что в зависимости от концентрации этих примесей меняется и относительная интенсивность соответствующих компонент полосы поглощения. Вероятно, для Вятского фосфорита наблюдается случай преобладания одного вида карбоната.

Присутствие карбонатных полос поглощения слабой интенсивности в спектрах продуктов обжига фосфоритов свидетельствует, что углекислота не была полностью удалена при обжиге фосфоритов до 1000°. Причем, как следует из данных рисунка, особенно большое количество неразложившегося карбоната остается в Кингисеппском фосфорите.

Группа интенсивных полос в интервале 1200—900  $см^{-1}$  (частоты, проявляющиеся в спектрах продуктов обжига фосфоритов, — 1110, 1050, 970  $см^{-1}$ ) относится к поглощению ортофосфат-иона [6, 7]. Одинаковое распределение интенсивностей полос в указанном интервале частот в спектрах продуктов термообработки всех фосфоритов может свидетельствовать о постоянстве их химического состава.

#### ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование инфракрасных спектров поглощения (в области 660—2000  $см^{-1}$ ) продуктов термической обработки фосфоритов различных месторождений.

Спектры поглощения исходных фосфоритов характеризуются тремя областями интенсивного поглощения при 1700—1600  $см^{-1}$  (полосы поглощения молекул воды), 1600—1350  $см^{-1}$ , 875, 710  $см^{-1}$  (полосы поглощения карбонатов, содержащихся в фосфоритах) и 1200—900  $см^{-1}$  (полосы, относящиеся к поглощению ортофосфат-иона).

2. Термообработка приводит к изменению характера поглощения во всем спектральном интервале. Наиболее интересны изменения поглощения в области 1600—1350  $см^{-1}$ , 875 и 710  $см^{-1}$ , которые свидетельствуют о том, что углекислота полностью не удаляется при обжиге фосфоритов до температуры 1000°.

3. Приведенные данные позволяют сделать заключение, что инфракрасные спектры поглощения могут использоваться в качестве аналитического признака при исследовании продуктов термической обработки фосфатного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Леонтьева, Д. А. Патрушев, Е. С. Амелин. Сб. «Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов». Изд. «Наука», 1965, стр. 3.
2. W. D. Keller, I. H. Spotts, D. Z. Biggs. Amer. J. Sci., **250**, 453 (1952).
3. М. В. Ахманов а. Успехи химии, **28**, 312 (1959).
4. С. К. Huang, P. F. Kerr. Amer. Mineralogist, **45**, 311 (1960).
5. J. Louisbert, T. Robeguin. Compt. rend., **235**, 287 (1953).
6. F. A. Miller, C. H. Wilkins. Analyt. Chem., **24**, 1253 (1952).
7. D. E. Corbridge, E. J. Lowe. J. Chem. Soc., 493 (1954).