

Поступило в Редакцию
20 июня 1978 г.

№ 9, 1979 г.

УДК 661.632.72

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОБАРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРИТОВ

В. В. Печковский, М. Т. Соколов, Е. Д. Дзюба

Для решения вопроса о целесообразности вовлечения в промышленную переработку тех или иных низкосортных фосфатов необходимо изучение физико-химических свойств исходного сырья и химических превращений, протекающих при термической обработке таких сложных природных образований, какими являются фосфориты.

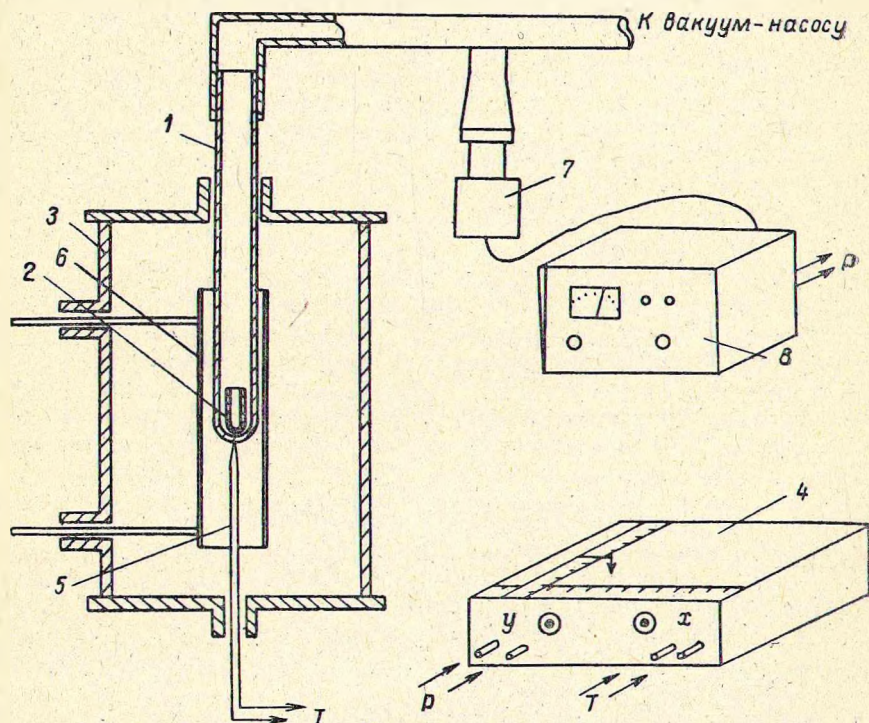


Рис. 1. Схема термобарометрической установки.

1 — платиновая пробирка, 2 — тигель с навеской, 3 — корпус печи, 4 — двухкоординатный потенциометр, 5 — термопара ПП-1, 6 — нагреватель, 7 — вакуумдатчик, 8 — вакуумметр.

Сведения, имеющиеся в литературе, обычно посвящены исследованию природных фосфатов при температурах, не превышающих $1000-1200^{\circ}$ [1-8]. Однако на практике переработку природных фосфатов осуществляют при более высоких температурах (получение обесфторенных фосфатов, электротермический метод получения фосфора). Недостаточно внимания уделено также изучению состава образующихся газообразных продуктов.

Целью данной работы явилось исследование термических превращений фосфоритов месторождений Белкинское (Горная Шория) и Джанатас при температурах до 1400° .

Учитывая, что потеря массы образца, исследуемого термическими методами, является следствием газовыделения, в настоящей работе для описания процессов, протекающих при нагревании указанных фосфоритов, был использован метод термобарометрии. Метод прост в аппаратном оформлении и позволяет в течение одного опыта получить качественную и полуколичественную характеристику газовыделения в зависимости от температуры.

Схема установки термобарометрического анализа представлена на рис. 1. В качестве вакуумируемой емкости была использована платиновая пробирка 1, в которую помещали навеску 2 30—50 мг. Пробирка находилась в высокотемпературной печи 3, снабженной специальным устрой-

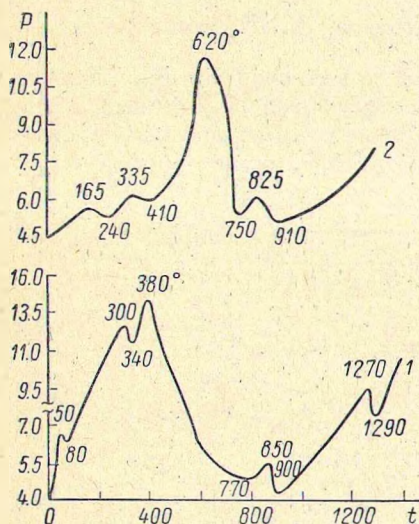


Рис. 2. Кривые газовыделения при нагревании фосфоритов месторождений Белкинское (1) и Джанатас (2). P — давление (Па), t — температура ($^{\circ}\text{C}$).

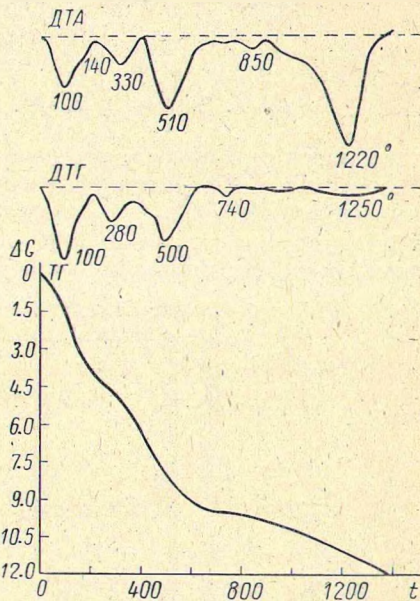


Рис. 3. Дериwаtограмма фосфорита Белкинського месторождения.

Условия съемки образца: $G=1080$ мг, $TГ=200$ мг, $ДТА=1/5$, $ДТГ=1/10$; $V=7.5$ град/мин.
 ΔG — потеря массы (%), t — температура ($^{\circ}\text{C}$); то же для рис. 4.

ством для поддержания постоянной скорости нагрева образца (11—14 град/мин). При достижении в пробирке определенного разряжения ($p \sim 4.5$ Па), не отключая вакуум-насоса, начинали нагрев. Сигналы об изменении температуры T и давления P в пробирке одновременно поступали на двухкоординатный потенциометр ПДС-021 4. Отбор газовой фазы проводили путем напуска ее в газовую кювету с последующим ИК-спектроскопическим анализом.

Представляет интерес рассмотрение полученных кривых газовыделения (рис. 2) в сравнении с дериватограммами тех же фосфоритов (рис. 3, 4). Термический анализ проводили на дериватографе ОД-103. Исследуемое вещество и образец сравнения (окись алюминия) помещали в платиновые тигли.

Химический анализ исследуемых фосфоритов (масс. %) приведен ниже:

Месторождение	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	CO ₂	Органические вещества	SO ₂
Белкинское	25.53	1.00	18.57	24.21	6.25	11.83	0.72	1.46	3.59	Следы
Джанатас	40.80	1.43	26.14	19.91	1.00	0.81	2.21	5.13	1.08	0.72

Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии указывают на то, что в фосфорите Белкинского месторождения находятся следующие

основные минералы: фторапатит, гидроксилapatит, кварц, доломит, кальцит, гидромусковит. Основными минералами, входящими в состав фосфорита месторождения Джанатас, являются фторкарбонатапатит, кварц, доломит, кальцит и монтмориллонит.

Фосфорит Белкинского месторождения имеет довольно большую удельную поверхность, равную $62 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для фосфорита месторождения Джанатас она составляет $4.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Большая величина удельной поверхности связана, очевидно, с присутствием в фосфорите Белкинского месторождения значительного количества органического вещества (3.59%), а также наличием в его составе слоистого силиката (гидромусковита).

На кривой газовой выделения Белкинского фосфорита (рис. 2, кривая 1) наблюдается пять пиков повышения давления при температурах $50, 300, 380, 850$ и 1270° . Кривая ДТГ (рис. 3) также регистрирует пять ускорений в потере массы образцом, соответствующих температурам $100, 280, 500, 740$ и 1250° . Расхождение в температурах, соответствующих максимумам скорости потери массы образцом (ДТГ) и газовой выделения (ТВ), очевидно, вызвано спецификой методик снятия кривых ДТГ и ТВ. Общая потеря массы образца при нагревании до 1400° составляет 12%, причем основные потери (75% от общих потерь) наблюдаются уже при нагревании до 600° .

В интервале температур $20-100^\circ$ удаляются сорбированная влага и воздух. На ИК-спектре газовой фазы присутствуют только полосы поглощения, характерные для воды. На кривой ДТА (рис. 3) удаление сорбированной влаги отображается в виде эндотермического эффекта с минимумом при 100° .

Часть кристаллизационной воды и органические примеси удаляются при повышении температуры нагрева фосфорита до 400° . В газовой фазе при этом фиксируются H_2O и CO_2 . В ИК-спектрах поглощения образца, полученного при нагревании исходного фосфорита до 400° , в области валентных колебаний ОН-групп более четко проявляются частоты 3660 и 3690 см^{-1} . Их разрешение обусловлено уменьшением интенсивности частоты 3430 см^{-1} за счет удаления кристаллизационной воды.

Полное разрушение структуры гидромусковита и разложение карбоната (очевидно, карбоната магния) происходит в интервале температур $400-650^\circ$. На ИК-спектре образца, нагретого до 650° , исчезают полосы поглощения, относящиеся к гидромусковиту [9], и уменьшается интенсивность частот $1440-1470 \text{ см}^{-1}$, характеризующих карбонаты.

Данные рентгенофазового анализа также подтверждают, что в указанном интервале температур происходит разложение гидромусковита. Этот процесс идет с поглощением тепла, и на кривой ДТА (рис. 3) наблюдается глубокий эндотермический эффект с минимумом при 510° . На кривой ТВ (рис. 2, кривая 1) этому процессу соответствует пик газовой выделения при $380-400^\circ$. В газовой фазе присутствуют H_2O и CO_2 .

Разложение кальцита происходит в области температур $650-900^\circ$. При этом в газовой фазе обнаруживается только CO_2 . Указанному процессу на кривой ДТА соответствует небольшой эндоэффект с минимумом при 850° (рис. 3) и на кривой ТВ пик газовой выделения при $850-870^\circ$ (рис. 2, кривая 1). В ИК-спектре поглощения и на рентгенограмме исчезают пики, характеризующие кальцит.

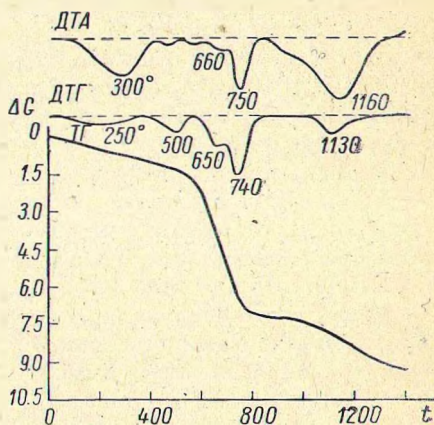


Рис. 4. Дериватограмма фосфорита месторождения Джанатас.

Условия съемки образца: $G=610 \text{ мг}$, $TГ=200 \text{ мг}$, $ДТА=1/10$, $ДТГ=1/10$, $V=7.5 \text{ град/мин}$.

Рентгенофазовый анализ твердых продуктов, полученных при нагревании Белкинского фосфорита до температур 900—1100°, указывает на появление новой фазы — алюмосиликата кальция $\text{CaAl}_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_8$. Образование этого соединения не фиксируется на кривой ДТА экзотермическим эффектом, так как параллельно этому процессу в системе протекают эндотермические процессы (спекание и удаление воды из гидроксилпатита). В газовой фазе при этом регистрируется в небольших количествах CO_2 и H_2O . На кривой ТБ в этом интервале температур отмечается монотонный рост давления.

Нагревание Белкинского фосфорита в области температур 1100—1400° на кривой ДТА (рис. 3) сопровождается глубоким эндотермическим эффектом, который обусловлен плавлением фосфорита (1250—1280°). Потеря массы в этом температурном интервале составляет около 2%. На кривой ТБ (рис. 2, кривая 1) регистрируется пик газовой выделения при 1270°. В ИК-спектре газовой фазы, отобранной на анализ при нагревании образца в указанном интервале температур, имеются полосы поглощения 525, 620 и 1040 см^{-1} , идентифицировать которые пока не удалось. Потери фтора при нагревании фосфорита Белкинского месторождения до 1400° не наблюдалось.

Кривая, характеризующая газовой выделение при нагревании фосфорита месторождения Джанатас, представлена на рис. 2 (кривая 2). На этой кривой можно выделить четыре области повышения давления с максимумами при температурах 165, 335, 620 и 825°, а также повышение давления при температурах выше 910°. На кривой ДТГ проявляются пять участков ускорения потери массы образцом при температурах 250, 500, 650, 740 и 1130°. Анализ газовой и твердой фаз — продуктов термообработки фосфорита — показал, что в интервале температур 20—550° происходит удаление сорбционной и связанной воды. Фазовый анализ твердого остатка показал, что в этом интервале температур происходит разрушение структуры монтмориллонита $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$. Кривая газовой выделения указывает на двухступенчатый характер этого процесса, что, очевидно, соответствует удалению различных форм связанной воды. В газовой фазе наряду с H_2O фиксируется небольшое количество CO_2 , что связано с разложением органической составляющей фосфорита.

В области температур 550—900° происходит разложение доломита и кальцита, чему на кривых ТБ соответствуют пики при температурах 620 и 835° (рис. 2, кривая 2), а на кривой ДТА эндоэффекты с минимумами при 660 и 750° (рис. 4). В ИК-спектре поглощения твердого продукта, полученного после нагревания исходного фосфорита до 900°, отсутствуют частоты 705, 720, 740 и 885 см^{-1} , а также уменьшилась интенсивность дублета 1440—1470 см^{-1} , что тоже указывает на разрушение названных карбонатов. В газовой фазе при этом обнаруживается только CO_2 .

При температурах 900—1200° происходит аморфизация кварца, разложение карбонатапатита и сульфатов. Одновременно дифрактограммы твердого остатка фиксируют появление новой фазы — кристобалита. В газовую фазу при нагревании фосфорита до 1100° выделяется CO_2 . При более высоких температурах (1150—1200°) в газовой фазе появляется SO_2 . Увеличение давления на кривой ТБ (рис. 2, кривая 2) при температурах 1300—1400° связано с дальнейшим выделением SO_2 и началом выделения соединений фтора. Степень обесфторивания при этих температурах составляет около 40%.

Различная степень обесфторивания при термообработке фосфоритов месторождений Белкинского и Джанатас может быть связана: а) со структурными особенностями фторсодержащих минералов этих месторождений; б) с влиянием присутствующих соединений, химическое воздействие которых при повышенных температурах либо способствует удалению фтора, либо тормозит этот процесс. Возможно также одновременное действие вышеуказанных факторов.

Влияние некоторых соединений на процесс обесфторивания изучалось ранее [10—13]. Было отмечено [10], что присутствие Al_2O_3 затрудняет

этот процесс, а наличие в шихте сульфатов или окиси магния, наоборот, способствует обесфториванию [10, 13]. С этой точки зрения полученные результаты находятся в соответствии с выводами приведенных работ — для фосфорита Белкинского месторождения характерно наличие значительного количества окиси алюминия ($\sim 12\%$), в то время как в фосфорите Джанатас его содержится 0.81%, но в больших количествах присутствуют сульфаты и окись магния.

В ы в о д ы

Проведенное методами термобарометрии и дериватографии исследование фосфоритов месторождений Белкинского и Джанатас при нагревании до 1400° , а также физико-химический анализ твердых и газообразных продуктов термообработки позволили описать некоторые протекающие при этом процессы.

Отмечено существенное различие в поведении указанных фосфоритов, связанное с различным генезисом и химико-минералогическим составом этих месторождений.

Показана принципиальная возможность использования термобарометрии для качественного описания процессов, протекающих при термообработке фосфоритов и сопровождающихся потерей массы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Е. А. Качанова. Канд. дис. ЛТИ им. Ленсовета. Л. (1972). — [2] М. А. Вейдерма. Автореф. докт. дис. НИУИФ. М. (1972). — [3] В. А. Ершов. Автореф. докт. дис. ЛТИ им. Ленсовета. Л. (1973). — [4] Переработка фосфоритов Каратау. Изд. «Химия», Л. (1975). — [5] Т. М. Козина, Р. Г. Лепилина, И. Г. Султанова, Тр. ЛенНИИГипрохима, 17, 16 (1975). — [6] А. А. Троц, В. А. Ершов, З. И. Воронина, Сб. тр. ЛТИ, 56 (1975). — [7] Ю. П. Балло, Б. Б. Пучкова, Н. А. Кондакса, А. Н. Файвинова, Тр. ЛенНИИГипрохима, 24, 17 (1976). — [8] М. Э. Пылдме. Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Вещественный состав фосфоритов». Новосибирск, 107 (1977). — [9] А. И. Болдырев. Инфракрасные спектры минералов. Изд. «Недра», М., 106 (1976). — [10] С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, Р. Е. Ремен, З. Г. Кулагина. Сообщение о научно-технических работах НИУИФ. Госхимиздат, М., вып. 2, 38 (1957). — [11] С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, Р. Е. Ремен, ДАН СССР, 97, 4, 715 (1954). — [12] М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Изд. «Химия», Л., вып. 2, 1050 (1974). — [13] W. Bobrownicki, T. Pięniątek, Chem. stosow., 4, 3—4, 359 (1960).

Поступило в Редакцию
21 июня 1978 г.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$

И. А. Борухов, Р. М. Аминова, Б. М. Беглов

Из литературы известно, что при нагревании однозамещенного фосфата кальция в присутствии эквивалентного количества моноаммонийфосфата образуется кальций-аммониевый триметафосфат — соединение, содержащее в своем составе водорастворимый фосфор [1]. А так как фосфориты Каратау, используемые с добавкой солей аммония при получении конденсированных фосфатов, содержат значительное количество магния, играющего отрицательную роль в процессе производства удобрений, но необходимого для нормального роста и развития растений, то