

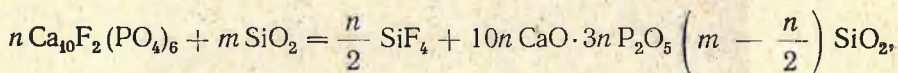
УДК 533.99+661.632.72

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, А. А. ЧЕЛНОКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕННЫХ ФОСФАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

Одной из основных тенденций современной химической технологии является интенсификация процессов путём увеличения температур, давлений и скоростей реакций. Эта тенденция наиболее успешно реализуется в новой области химии — плазмохимии. Показано, что проведение некоторых гетерофазных процессов в плазменной струе в ряде случаев эффективно [1]. В связи с этим нами исследован процесс получения обесфторенных фосфатов путем термообработки фосфорита в струе низкотемпературной плазмы.

Обесфторенные фосфаты получают в результате спекания или сплавления природных фосфатов с кремнеземом или без него. В атмосфере водяного пара обесфторивание протекает и без добавок кремнезема, однако последний в этом процессе играет важную роль. При 1670—1720 °К кремнезем взаимодействует с фторапатитом по уравнению



где  $n$  и  $m$  — переменные стехиометрические коэффициенты. В результате реакции образуется фтористый кремний и силикофосфатная фаза переменного состава, растворимая в 2%-ном растворе лимонной кислоты [2].

Кремнезем облегчает удаление фтора вследствие образования легкоплавкой эвтектики в точках соприкосновения частиц фосфата и кремнезема [2]. Появление жидкой фазы значительно увеличивает скорость диффузионных процессов. С повышением степени обесфторивания увеличивается содержание лимоннорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукте.

Ранее была показана возможность получения обесфторенных фосфатов при нагревании фосфоритной муки и ее смесей с кремнеземом в струе низкотемпературной плазмы [3].

Опыты проводили на установке мощностью 8 квт. Среднемассовая температура плазменной струи варьировалась от 2300 до 6000 °К. Время контакта частиц сырья с плазменной струей 0,002—0,015 сек.

Целью данной работы является изучение фазовых превращений фосфата в процессе его термообработки в струе азотной плазмы и фазового состава получаемого продукта.

**Экспериментальная часть.** Плавленные фосфаты получены термообработкой кингисеппской фосфоритной муки и ее смесей с кремнеземом в струе низкотемпературной плазмы. Использовали фосфоритную муку, содержащую:  $\text{P}_2\text{O}_5$ —28,7;  $\text{CaO}$ —41,3;  $\text{MgO}$ —2,7;  $\text{F}$ —2,0;  $\text{SiO}_2$ —15,1;  $\text{CO}_2$ —7,3%, в которой фосфатное вещество представлено курски́том  $\text{Ca}_{10}\text{P}_4,8\text{O}_{22,8}\text{C}_{1,2}(\text{F}, \text{OH})_{3,2}$  и франколитом  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}(\text{OH})$  с примесями карбонатов, кремнезема и силикатов [4].



Рис. 1. Микрофотографии плавных фосфатов (увеличение 12 000):

*a* — лкквирующее стекло; *б* — закаленный продукт; *в* — закристаллизованный продукт при 1243°K—4 час

Фазовый состав и физико-химические свойства продуктов термообработки изучали с помощью рентгенофазового и химического анализов, электронной микроскопии, термографии и ЭПР.

Начальной стадией процесса, протекающего при смешении фосфоритной муки с плазменной струей, является разложение курскита и франколита с образованием фторопатита, трикальцийфосфата и других соединений. При дальнейшем повышении температуры частиц сырья кремнезем и частично фосфаты кальция образуют стеклообразную фазу. Часть нерасплавившихся фосфатов распределяется в стеклообразной фазе в виде кристаллических включений. Это заключение согласуется с данными Берака [5]. Фтор диффундирует из кристаллической решетки фторопатита к границе раздела фаз и удаляется в виде  $\text{SiF}_4$ .

Образующееся силикофосфатное стекло имеет сильно ликвирующий характер (рис. 1, а), так как в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  существует обширная область несмешивающихся жидкостей. При выходе продукта из зоны реакции стекло переохлаждается и насыщается фосфатом.

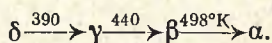
При этом выкристаллизовываются наиболее устойчивые в данной системе соединения  $\alpha$ -трикальцийфосфат и тетракальцийфосфат (рис. 1, б). Эти соединения идентифицированы рентгенофазовым анализом. Следует отметить, что при температуре выше  $1700^\circ\text{K}$ , вероятно, кристаллизуется  $\alpha'$ -трикальцийфосфат, который при дальнейшем охлаждении легко превращается в  $\alpha$ -трикальцийфосфат [6].

Центрами кристаллизации этих фаз являются ликвационные капли, остатки нерасплавившихся фосфатов и тугоплавкие примеси, содержащиеся в фосфоритной муке. В силикофосфатных расплавах фосфаты кальция кристаллизуются гораздо легче, чем силикаты [5]. Это, по-видимому, обусловлено более сильными кислотными свойствами аниона фосфорной кислоты при высоких температурах по сравнению с анионом кремневой кислоты.

Полученный продукт характеризуется высокой растворимостью в 2%-ном растворе лимонной кислоты. Лимоннорастворимая часть продукта, по данным рентгенофазового и электронномикроскопического анализов, представлена тетра-  $\alpha$ -трикальцийфосфатами и силикофосфатным стеклом (рис. 1, б). Однако нельзя полностью исключить возможность образования силикофосфатов, хотя для образования таких сложных соединений необходимо длительное время кристаллизации.

Термограммы снимали на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрден [9]. Образцы весом 600—700 мг нагревались со скоростью  $10^\circ$  в минуту.

При температурах 393, 443 и  $503^\circ\text{K}$  на кривой ДТА (рис. 2) видны небольшие эндотермические эффекты, связанные с модификационными превращениями кварцевого стекла, для которого характерны следующие превращения [8]:



Незначительное расхождение справочных и опытных данных объясняется наличием примесей в стекле. Искривление линии ДТА в интер-

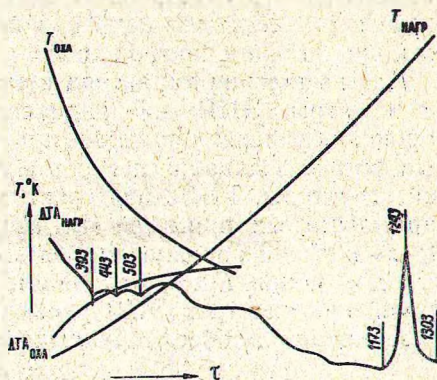


Рис. 2. Термограмма обесфторенного фосфата ( $\tau$ — время)

вале 580—1170 °К обусловлено изменением теплопроводности и теплоемкости образца с повышением температуры.

В интервале 1170—1300 °К происходит необратимое кристаллохимическое превращение, связанное с выделением тепла. Начало экзотермического процесса зависит от количества кремнезема в продукте и изменяется в пределах 1130—1170 °К, максимум на кривой ДТА отвечает температуре 1243 °К.

Стекло как переохлажденная жидкость представляет собой термодинамически неравновесную систему с избыточной энергией. Оно способно к расклевыванию при нагревании до определенной температуры и при наличии центров кристаллизации.

Для выявления характера кристаллохимических превращений снимали спектры ЭПР на радиоспектрометре. Исследование вели на порошкообразных образцах при комнатной температуре. Обесфторенные фосфаты давали спектр в виде широкого синглета без деталей тонкой структуры. Такой вид спектра объясняется наложением линий ряда парамагнитных примесей (Fe, Mn, Cr и др.), содержащихся в фосфатах. После нагрева образца до 1300 °К в спектре появились пики, характерные для ионов  $Mn^{2+}$ , находящихся в решетке достаточной симметрии. Изменение спектров ЭПР указывает на глубокие кристаллохимические превращения в обесфторенных фосфатах при их термообработке.

Таблица

Результаты химического анализа и термографических исследований обесфторенных фосфатов

Показатели	Введено $SiO_2$ , %		
	0	6	12
Содержание $P_2O_5$ л. р. в продукте, %			
до термообработки	19,0	20,8	16,9
после термообработки	7,7	6,4	4,2
Изменение содержания $P_2O_5$ л. р., %, $\Delta C_{P_2O_5}$	11,3	14,4	12,7
Удельная теплота кристаллизации, кдж/кг	5,2	3,9	4,9
Содержание $4CaO \cdot P_2O_5$ , % (по уравнению (1))	29,2	37,0	32,8

Для изучения фазового состава и выяснения механизма превращения фосфатов продукты выдерживались в течение 4 и 15 час при температуре экзoeffекта. После термообработки образцы были почти полностью закристаллизованы (рис. 1, в). Рентгенофазовый анализ показал, что преобладающими фазами в продукте являются  $\beta$ -трикальцийфосфат и некоторое количество тетракальцийфосфата. Растворимость образцов резко падает (см. таблицу), что объясняется переходом  $\alpha \rightarrow \beta$ - $3CaO \cdot P_2O_5$ , кристаллизацией стеклообразной фазы с образованием  $\beta$ - $3CaO \cdot P_2O_5$  и фазы с апатитовой структурой [7]. Данные рентгенофазового анализа образцов после их обработки лимонной кислотой подтверждают наличие такого соединения. Тетракальцийфосфат частично распадается на  $\beta$ - $3CaO \cdot P_2O_5$  и  $CaO$ , что способствует уменьшению лимоннорастворимой формы в продукте.

Представляет интерес определение теплот кристаллизации стекла и распада тетракальцийфосфата. Они могут быть вычислены по площадям пиков на термограммах. Калибровку термограмм проводили по теплоте фазового превращения сульфата калия и теплотам плавления и кристаллизации хлористого натрия. При шкале записи 1473 °К, чувствительности по ДТА, равной 1/3, и средней скорости нагрева 10° в минуту

1 мм<sup>2</sup> площади пика соответствует 0,118 дж со средней ошибкой 10 и максимальной 15%.

Удельная теплота кристаллизации продуктов зависит от количества введенного в шихту кремнезема (см. таблицу).

Количество тетракальцийфосфата вычислили по уменьшению содержания лимоннорастворимой пятиокиси фосфора (таблица,  $\Delta C_{P_2O_5}$ )

$$4CaO \cdot P_2O_5 = \Delta C_{P_2O_5} \frac{366}{142} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где 366 и 142 — молекулярные веса тетракальцийфосфата и пятиокиси фосфора соответственно.

По составу продуктов до и после термообработки и величинам тепловых эффектов кристаллизации (см. таблицу) нашли теплоты распада тетракальцийфосфата ( $-5,0$  кдж/кг) и теплоту кристаллизации стекла ( $+9,5$  кдж/кг).

Распад тетракальцийфосфата идет с поглощением тепла; величина теплового эффекта близка к теплоте превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ -3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $-4,99$  кдж/кг [10].

### Выводы

Установлены основные стадии процесса термического разложения фосфатов в струе низкотемпературной плазмы. При плавлении фосфоритной муки фосфаты переходят в стеклообразную фазу, при охлаждении из последней выпадает  $\alpha$ -трикальцийфосфат и тетракальцийфосфат. Полученный продукт хорошо растворяется в 2%-ном растворе лимонной кислоты.

Нагревание плавленного фосфата до 1243 °К приводит к уменьшению содержания лимоннорастворимой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вследствие расстекловывания образца с образованием  $\beta$ -трикальцийфосфата и фосфата с апатитовой структурой, превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ -3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и частичного распада тетракальцийфосфата на  $\beta$ -3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaO.

Для получения продукта с высокой растворимостью в лимонной кислоте необходима закалка продуктов водой.

Методом термографии определены теплота кристаллизации стеклообразной фазы продукта и теплота распада тетракальцийфосфата, равные 9,5 и  $-5,0$  кдж/кг соответственно.

### Литература

1. Battile. Phosphorus and Potassium, № 17, 17, 1965.
2. Вольфович С. И., Илларионов В. В., Ионасс А. А., Малыш А. Л., Ремен Р. Е. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М.—Л., «Химия», 1964.
3. Моссэ А. Л., Печковский В. В., Менх В. А., Двинденко И. А. ИФЖ, 15, № 6, 1968.
4. Озеров Р. П., Гриншпан Л. Б., Бушинский Г. И., Куперман М. Е. ЖПХ, 37, 4, 1964.
5. Berak U. J. Przemysl. Chem., XII (35), № 9, 478—484, 1956.
6. Nurse R. W., Welch J. U., Gutt W. Nature, 182, 1230, 1958.
7. Trömel G., Harkort H., Hötter W. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 256, № 4, 5, 1948.
8. Справочник химика, т. I. Госхимиздат, 1962, стр. 821.
9. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Zeitschrift für analytische Chemie, 160, 241, 1958.
10. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат, 1965, стр. 126.

БТИ им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 23.II 1968