

$$\begin{aligned}
 & -0,841X_1X_3 + 0,516X_1X_4 + 0,423X_1X_5 - \\
 & -0,429X_2X_3 + 1,127X_2X_4 + 0,037X_2X_5 + \\
 & + 0,397X_3X_4 + 1,147X_3X_5 - 0,727X_4X_5, \% .
 \end{aligned}$$

Из уравнения видно, что влияние параметров падает в ряду: концентрация хромата натрия — температура — концентрация иодида натрия — плотность тока — концентрация щелочи.

Исходя из данных табл. 2, оптимальными условиями электросинтеза можно считать следующие: концентрация иодида натрия — 175—250, щелочи — 4—22, бихромата натрия — 1,5—3 кг/м³, плотность тока — 1000—1500 А/м² и температура — 333—353 К. Удельные энергозатраты при этом составляют 1,6—1,8 кВт·ч/кг иодата натрия, что существенно ниже, чем при использовании титанового анода с активным слоем из диоксида марганца [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Асташко В. И., Новиков Г. И., Дроздович В. Б. Окисление иодида в щелочных растворах // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук.— 1981.— № 2.— С. 41—47.
2. Ахназарова С. Л., Қафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М., 1978.— 462 с.
3. Байрамов Ф. Г., Мамедов М. Д. Исследование электросинтеза иодида натрия на MnO₂ // Азерб. хим. журн.— 1975.— № 6.— С. 119—122.

УДК 661.632

Е. Д. Дзюба, В. В. Шепелева, К. В. Филипчик,
Н. Е. Крутикова, И. В. Лапунова

ОБЕСФТОРИВАНИЕ ФОСФОРИТА САРДАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Фосфориты Сардаринского месторождения представлены фторкарбонатапатитом [1, 2]. Высокое содержание карбонатов в руде затрудняет ее переработку как кислотными, так и высокотемпературными методами, в связи с чем требуется специальная термическая подготовка сырья, предшествующая его технологической переработке [3]. Результаты исследования декарбонизационного обжига фосфорита Сардаринского месторождения описаны в работе [4]. В состав карбонизиру-

важного фосфорита данного месторождения входит также в значительном количестве фтор, но сведения о его поведении при нагревании в литературе отсутствуют.

Целью нашего исследования явилось изучение обесфторивания карбонатно-фосфатных руд и определение возможности получения обесфторенных фосфатов.

В качестве образцов были использованы две пробы фосфоритов Сардаринского месторождения следующего химического состава (массовая доля, %):

проба № 7: P_2O_5 — 24,53; CaO — 44,96; MgO — 2,09; SiO_2 — 5,85; Al_2O_3 — 2,04; Fe_2O_3 — 0,78; F — 2,86; CO_2 — 9,02; S — 1,20; н. о. — 0,68;

проба № 11: P_2O_5 — 20,71; CaO — 47,41; MgO — 1,92; SiO_2 — 4,00; Al_2O_3 — 1,09; Fe_2O_3 — 0,88; F — 2,51; CO_2 — 14,95; S — 0,64; н. о. — 0,66.

Изучение процесса обесфторивания фосфоритов осуществляли в неподвижном слое на лабораторной установке в токе сухого воздуха (330 мл/мин), в вакууме (13 Па) и в токе водяных паров (массовая доля H_2O — 12%) при температуре 1273—1832 К. В качестве добавок вводили SiO_2 или H_3PO_4 в количестве, необходимом для полного связывания карбонатного кальция в $CaSiO_3$, либо до $CaO : P_2O_5 = 3 : 1$. Анализ продуктов термообработки и исходных шихт проводили с использованием методов, описанных в работе [4].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что в интервале температур 1473—1673 К обесфторивание карбонизированного фосфорита пробы № 7 в токе сухого воздуха протекает в незначительной степени (рис. 1, кривая 1). Продукт термообработки — спек, и только после разрушения кристаллической структуры фосфата в результате его плавления (1773 К) скорость обесфторивания увеличивается. Введение в шихту диоксида

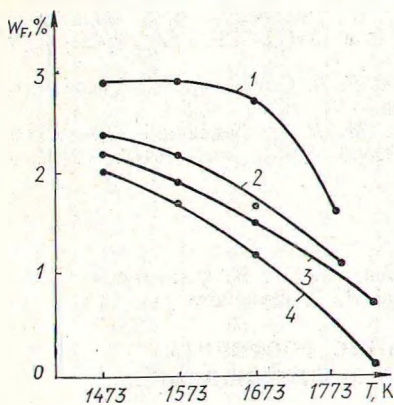


Рис. 1. Изменение массовой доли фтора w_F в фосфорите (проба № 7) в зависимости от температуры нагрева:

1, 2 — в токе воздуха; 3, 4 — в вакууме; 1, 3 — без добавки SiO_2 ; 2, 4 — с добавкой SiO_2

1). Продукт термообработки — спек, и только после разрушения кристаллической структуры фосфата в результате его плавления (1773 К) скорость обесфторивания увеличивается. Введение в шихту диоксида

кремния снижает температуру плавления образца до 1673 К и увеличивает степень обесфторивания примерно на 30% (рис. 1, кривая 2).

На процесс обесфторивания карбонизированного фосфорита оказывает влияние применение вакуума (рис. 1, кривая 3). Близкое расположение кривых 2 и 3 указывает на то, что эффекты от действия вакуума и добавки SiO_2 аналогичны. Несколько больший эффект при температуре 1823 К достигается при одновременном действии вакуума и добавки SiO_2 (рис. 1, кривая 4). При этом остаточное содержание фтора в образце не превышает 0,1%. Однако определение растворимости продукта в 2%-ном растворе лимонной кислоты показало, что фосфор на 80—85% находится в неусвояемой растениями форме. Введение большого количества SiO_2 в состав шихты снижает содержание P_2O_5 в продукте, а малого — снижает степень обесфторивания.

Аналогичные зависимости получены и для фосфорита пробы № 11.

Известно [5, 6], что обесфторивающее действие оказывают водяные пары, добавка H_3PO_4 и другие факторы. При введении фосфорной кислоты увеличивается также содержание фосфора в продукте. Поэтому процесс обесфторивания фосфорита Сардаринского месторождения был изучен на шихтах, содержащих H_3PO_4 .

На основании экспериментальных исследований установлено, что значительных потерь фтора на стадии приготовления гранул при добавлении к фосфориту раствора 43—45%-ной H_3PO_4 не наблюдается. Кальцит, входящий в состав фосфорита, разлагается фосфорной кислотой на 65—85% с образованием в основном $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствуют данные рентгенофазового анализа: на дифрактограмме шихты появляются пики, относящиеся к $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и исчезают или значительно уменьшаются пики, отвечающие CaCO_3 .

Обесфторивание шихты на основе фосфорита пробы № 7 протекает менее эффективно (рис. 2, кривая 1), чем пробы № 11 (кривая 2). Это обусловлено, по-видимому, тем, что в процессе обесфторивания принимает участие не H_3PO_4 , а $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который образовался в результате взаимодействия H_3PO_4 и CaCO_3 . Поскольку в фосфорите пробы № 11 содержание кальцита выше, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется больше и процесс обес-

фторирования протекает интенсивнее. Полное обесфторивание шихты на основе фосфорита пробы № 11 заканчивается при более низкой температуре (1473 К), чем шихты на основе фосфорита пробы № 7 (1573 К).

Сложность физико-химических превращений, имеющих место в шихте при нагревании, подтверждают данные термического анализа (рис. 3). На кривой ДТА регистрируется ряд эндотермических эффектов с минимумами при температурах 423; 648; 673; 923 и 1203 К, которые сопровождаются потерей массы. Дериwаtограммы шихты на основе фосфорита пробы № 7 и № 11 аналогичны. Указанные эффекты обусловлены удалением кристаллогидратной и конституционной воды из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также взаимодействием образовав-

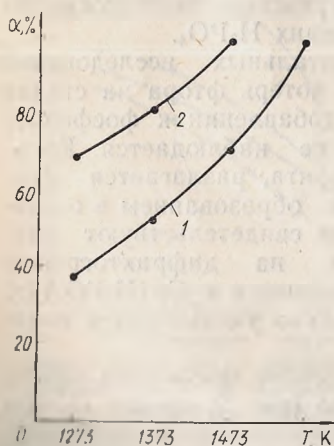


Рис. 2. Зависимость степени обесфторивания α -фосфорита с добавкой H_2PO_4 от температуры термообработки:

1—проба № 7, 2—проба № 11

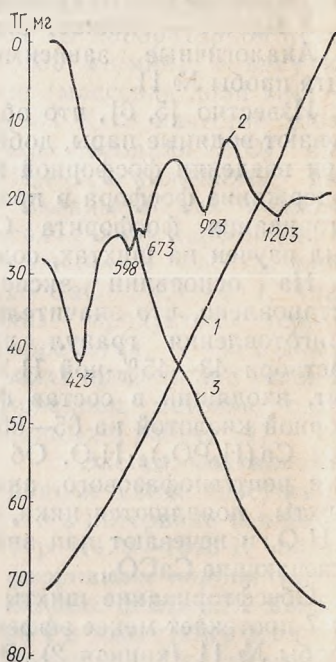


Рис. 3. Дериwаtограмма шихты на основе фосфорита пробы № 7:

1— T , К; 2—ДТА, К; 3—ТГ. Навеска — 0,5 г, скорость нагрева — 7,5 град/мин, ДТА — 1/5

шихся продуктов с фторкарбонатапатитом, в результате чего и происходит обесфторивание фосфорита. Образование $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и конденсированных фосфатов кальция в качестве промежуточных продуктов при фосфорноокислотно-термической переработке природных фосфатов отмечается и в работе [7].

Проведение обесфторивания шихты с добавкой фосфорной кислоты в атмосфере, содержащей пары воды, интенсифицирует процесс, и остаточное содержание фтора в образцах, не превышающее 0,2%, достигается уже при температуре 1373—1423 К и выдержке в течение 1 ч. По данным рентгенофазового анализа, основным компонентом, входящим в состав обесфторенного фосфата, является $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Содержание P_2O_5 в продукте составляет 37—42%, причем в 0,4%-ный раствор HCl переходит свыше 80% фосфора и около 85% его является лимоннорастворимым.

Таким образом, при обесфторивании карбонизированного фосфорита Сардаринского месторождения фосфорноокислотно-термическим методом можно получить обесфторенный фосфат, который может быть использован как удобрение или в качестве кормового средства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амирова А. М., Соколов С. И., Нарметова Н., Юсупова Ф. М. О вещественном составе зернисто-детритовых фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. журн.— 1981.— № 1.— С. 8—13.
2. Набиев М. Н., Абдурахманов Э., Амирова А. М. Физико-химические исследования фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журн. прикл. химии.— 1984.— Т. 57, № 5.— С. 969—973.
3. Набиев М. Н., Абдурахманов Э., Амирова А. М. Влияние предварительного обжига на процесс азотнокислотного разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. журн.— 1984.— № 4.— С. 20—23.
4. Дзюба Е. Д., Печковский В. В., Ковалишина В. И. и др. Декарбонизационный обжиг фосфоритов месторождения Сардара // Журн. прикл. химии.— 1984.— Т. 57, № 10.— С. 2166—2171.
5. Вольфкович С. И., Илларионов В. В., Ионасс А. А. и др. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства.— М.; Л.— 1964.— 171 с.
6. Вейдерма М. А. Действие добавки фосфорной кислоты на гидротермическую переработку природных фосфатов // Хим. промышленность.— 1971.— № 4.— С. 279—284.
7. Пылдме М. Э., Пылдме Ю. Х., Эйнард М. Э., Тынсуааду К. О. Особенности выделения фтора при фосфорноокислотно-термической переработке природных фосфатов // Тр. Таллин. политехн. ин-та.— 1983.— № 542.— С. 39—43.