

661.6  
П95

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР  
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМ. С.М.КИРОВА

---

На правах рукописи

661.632

ПЫЛДМЕ Юта Хейнриховна

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА  
ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

05.17.01 - технология неорганических веществ

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Минск, 1977

449/ар

Работа выполнена в Таллинском политехническом институте при проблемной лаборатории минеральных удобрений и кормов.

Научный руководитель член-корр. АН ЭССР, профессор,  
доктор технических наук ВЕЙДЕРМА М.А.

Официальные оппоненты -  
профессор, доктор технических наук ГЛАДУШКО В.И.  
доцент, кандидат технических наук БИЧЕНКО Л.С.

Ведущее предприятие -  
Научно-исследовательский институт по удобрениям и  
инсектофунгицидам им. профессора Я.В.Самойлова  
(НИУИФ).

Защита состоится 21 июня 1977 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К-497/3 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова.

Адрес: 220630, г.Минск-50, ул.Свердлова 13 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан " 16 " мая 1977 г.

Ученый секретарь специализированного  
совета кандидат химических наук  
Дзюба Е.Д.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. На XXV съезде КПСС намечено в 1976–1980 годах значительно увеличить производство сельскохозяйственной продукции. Интенсификация сельскохозяйственного производства достигается при помощи комплексных мероприятий, включающих химизацию сельского хозяйства. Одним из средств достижения этой цели является увеличение в X пятилетке производства минеральных удобрений до 143 млн. тонн (включая 5 млн. тонн химических кормовых добавок), что почти в 1,6 раза больше, чем в 1975 году. При этом необходимо дальнейшее совершенствование технологических процессов, максимальная экономия сырья и энергии, повышение качества продукции.

кх

Увеличение продукции животноводства в настоящее время связано с применением минеральных кормовых средств, в особенности кормовых фосфатов. Из фосфорно-кальциевых подкормок обесфторенный фосфат – самый дешевый, однако он составляет всего треть выпускаемой продукции. Поскольку увеличение выпуска обесфторенных фосфатов является основным путем снижения себестоимости фосфорно-кальциевых подкормок, то усовершенствование технологии и аппаратуры их производства, а также полное раскрытие химизма процесса является важной задачей.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Изучение основных реакций, происходящих в процессе фосфорнокислотно-термического обесфторивания маардуского фосфорита и кольского апатита.

2. Разработка методики анализа конденсированных фосфатов кальция в системах, образующихся в указанном процессе.

3. Определение предельных параметров (количество добавки  $H_3PO_4$ , температура и время) процесса, обеспечивающих обесфторивание фосфатного сырья и высокую растворимость продукта.

ВНЕШНИЙ СЕКТОР  
И. И. ПИРОВА

4. Выяснение причин имеющихся случаев нарушения процесса на заводской опытной установке с печью кипящего слоя.

#### НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Разработана комплексная методика исследования химизма фосфорнокислотно-термической переработки природных фосфатов с использованием современных физико-химических методов анализа.

2. Разработана методика перевода в раствор, разделения и количественного определения конденсированных фосфатов кальция, применительно к продуктам дегидратации монокальцийфосфата и их термического взаимодействия с природными фосфатами. Разработана методика определения средней степени полимеризации ( $\bar{n}$ ) продуктов дегидратации монокальцийфосфата при помощи метода потенциометрического титрования в растворе комплексона. Показано существенное влияние водяного пара на качественный и количественный состав продуктов дегидратации монокальцийфосфата.

3. Установлены особенности термической дегидратации монокальцийфосфата в смеси с природными фосфатами и химизм взаимодействия компонентов смеси при повышенных температурах. Показано различие в протекании этого взаимодействия для кольского апатита и маардуского фосфорита.

4. Получены новые данные о выделении фосфора и фтора в газовую фазу в зависимости от типа природного фосфата, количества добавки фосфорной кислоты, температуры и присутствия водяного пара в газовой фазе.

5. Выяснены причины нарушения процесса переработки апатита в печи кипящего слоя.

#### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

1. Показано, что химизм и условия процесса фосфорнокислотно-термического обесфторивания зависят от вида фосфатного сырья, в связи с чем необходимо определение опти-

мальных параметров процесса для каждого вида фосфатного сырья.

2. Разработана комплексная методика исследования химизма процесса, применимая при исследовании процесса на основе других видов природных фосфатов, решены проблемы метода количественного определения конденсированных фосфатов.

3. Дано объяснение затруднениям, встречающимся при получении обесфторенных фосфатов на заводской опытной установке и, представлены рекомендации по их устранению. Показано преимущество оболочного фосфорита Эстонской ССР, как сырья для производства кормового обесфторенного фосфата методом фосфорнокислотно-термической переработки.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на I Республиканской конференции молодых ученых-химиков (Таллин, 1975 г.), на научно-техническом семинаре "Обжиг и обесфторивание природных фосфатов" (Таллин, 1975 г.), на IV Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов" (Минск, 1976 г.)

**ПУБЛИКАЦИИ.** По теме диссертации опубликовано три статьи и пять тезисов докладов.

**ОБЪЕМ РАБОТЫ.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 176 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включая 24 таблицы и 38 рисунков.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Эстонской ССР имеются крупные месторождения оболочных фосфоритов (Тоолсе, Азери, Маарду и др.), которые относительно хорошо обогатимы и имеют перспективу широкого использования в народном хозяйстве. В настоящее время в связи с намеченным в X пятилетке началом строительства круп-

ного фосфоритного завода в Тоолсе, решение вопроса эффективного и рационального использования их стало особенно актуальным. Тоолсеские фосфориты по составу и технологическим свойствам близки к фосфоритам месторождения Маарду, эксплуатируемого в настоящее время. Одним из возможных путей использования этих фосфоритов является их гидротермическая переработка в обесфторенные кормовые фосфаты и фосфорные удобрения.

В последние годы в опытном цехе Маардуского химзавода проведены полузаводские испытания по обесфториванию маардуского фосфоритного, кольского и ковдорских апатитовых концентратов в печи кипящего слоя фосфорноокислотно-термическим методом.

При испытаниях было установлено особое значение количества добавки фосфорной кислоты, от чего во многом зависят показатели технологического режима и стабильность процесса. При этом сталкивались с явлениями перехода фосфорсодержащих соединений в газовую фазу и частичного плавления шихты в зоне подогрева печи кипящего слоя, которые в значительной степени усложняли проведение процесса. Однако, объяснение этих явлений оставалось недостаточно выясненным из-за малой изученности химизма действия этой добавки.

При исследовании химизма названного процесса в качестве сырья применяли маардуский фосфоритный и кольский апатитовый концентраты, как представители двух различных классов природных фосфатов. Кроме того, апатитовый концентрат, как известно, в настоящее время используется для производства обесфторенных кормовых фосфатов. Исследование химизма реакций, происходящих при нагревании высушенной смеси природного фосфата с фосфорной кислотой, требует определения анионного состава продуктов. Поэтому оказалось необходимым, с целью получения сравнительных данных, определить количественно изменение анионного состава продуктов нагрева  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образующегося на первом этапе процесса при разложении кислотой части природного фосфата. Сравнение полученных данных с анионным составом смесей, нагретых при таких же условиях, делает возможным установление взаимодей-

ствия конденсированных фосфатов кальция (КФСa) с природным фосфатом. Поскольку процесс протекает при наличии водяного пара в газовой фазе, то изучалось также влияние последнего на дегидратацию  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в чистом виде и в смесях с природными фосфатами. С целью выяснения затруднений, возникших в опытно-производстве обезфторенных фосфатов, определялось содержание КФСa в промышленных образцах.

Проведение работы оказалось возможным после решения ряда вопросов, касающихся метода анализа сложных смесей из труднорастворимых КФСa. Основные этапы выполнения работы были следующие:

1. Исследование термической дегидратации монокальций-фосфата.
2. Исследование химизма фосфорнокислотно-термической переработки маардуского фосфорита и кольского апатита.
3. Исследования процесса обезфторивания природных фосфатов кислотно-термическим методом.

Основными методами исследования были лабораторные эксперименты, термический анализ, ИК-спектроскопия, бумажная и тонкослойная хроматография и химический анализ, а также термодинамические расчеты.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОКАЛЬЦИЙ-ФОСФАТА

В исследованиях применяли  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  "ч.д.а.", проверенный химическим анализом. Исходя из дериватограммы  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  состав продуктов дегидратации был определен при температурах нагрева — 180, 300, 390, 490 и 600°C, характеризующих соответственно удаление кристаллизационной воды, первого и 1,5 моля конституционной воды, конец дегидратации и образование  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ . Навеску  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  нагревали в платиновой лодочке в лабораторной трубчатой печи со скоростью 10 град/мин.

Установлено, что нагретые до 390°C пробы растворяются в царской водке, хлорной и соляной кислоте практически полностью. Выше этой температуры растворимость их во всех кислотах значительно уменьшается, однако,  $\text{HClO}_4$  является лучшим растворителем, чем царская водка: при 490°C растворимость  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляет соответственно 86,1 и 63,6%.

Для количественного определения состава продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  изучали способы перевода их в раствор без гидролиза конденсированных форм фосфатов при возможно более высокой степени растворимости. Использовали катионный обмен с Н-катионитом Дауэкс 50W x8, растворение в растворах оксалата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Катионный обмен проводили при температуре +5°C в течение 2 часов. Полученный раствор нейтрализовали раствором  $\text{NaOH}$  до pH 8. В одной части раствора (после гидролиза) определяли содержание общей  $\text{P}_2\text{O}_5$ , перешедшей в раствор. В другой части раствора определяли конденсированные формы фосфатов.

При использовании растворов  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и ЭДТА, пробы растворяли встряхиванием при комнатной температуре в 3,5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (pH 8) или 5,0%-ном растворе ЭДТА (pH 10). Общую  $\text{P}_2\text{O}_5$  и конденсированные формы фосфатов определяли в растворе так же, как при катионном обмене. Время контакта составляло от 2 до 345 часов, в зависимости от температуры нагрева. При этом увеличение времени от 160 до 345 часов практически не повышало растворимость образцов.

Выяснено, что способ катионного обмена можно использовать для растворения проб, нагретых до температуры не выше 300°C. Для проб, полученных при более высоких температурах или в присутствии водяного пара в газовой фазе, лучшим растворителем является раствор ЭДТА.

Полученные растворы использовали для количественного определения конденсированных фосфатов (КФ). Для разделения КФ методом бумажной хроматографии (БХ) использованы известные элюенты на базе ацетона и диметилформамида и раз-

работан новый элемент на базе диоксана. Хроматографированием фосфатных смесей на бумаге FN-12 при температуре +5°C достигнуто четкое разделение полифосфатов (ПФ) до  $n = 8$  и циклических фосфатов до пентаметафосфата. Пятна вырезали и сжигали в  $\text{HClO}_4$ , затем проводили гидролиз конденсированных фосфатов до ортофосфата и определения содержания фосфата колориметрически по фосфорномolibденовому комплексу при длине волны 830 нм. Содержание триметафосфата в образцах проверяли методом электрофореза на бумаге, используя в качестве электролита 0,05 М раствор  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Продукты нагрева подвергали также ИК-спектроскопическому анализу.

В тех же образцах определена средняя степень полимеризации фосфатов ( $\bar{n}$ ) потенциометрическим титрованием. Для этого растворы образцов в ЭДТА встряхивали с катионитом Даякс 50 W x8. Количество раствора NaOH, помещенного на титрование фосфатов, находили вычитанием от результата потенциометрического титрования количества щелочи, израсходованной на нейтрализацию этилендиаминатетрауксусной кислоты. Содержание орто- и циклических фосфатов рассчитывали по результатам хроматографического анализа.

Результаты анализов нагретых проб приведены в табл. I. Аналогичным изучением проб, полученных при нагревании  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе, содержащей 20% водяного пара, показано, что наличие последнего снижает степень полимеризации фосфатов, главным образом за счет большего содержания триполифосфата в продуктах нагрева. Например, в продукте нагрева при 300 °C в воздухе содержится 13,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в виде триполифосфата ( $\bar{n} = 3,6$ ), а в присутствии пара 46,7% ( $\bar{n} = 2,7$ ).

В результате проведенной работы установлен количественно сложный состав продуктов термической дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и показана зависимость его от температуры нагрева и состава газовой фазы. В частности, наличие водяного пара снижает степень полимеризации фосфатов, главным образом за счет большего содержания триполифосфата в продуктах нагрева.

Состав продуктов нагрева  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
в воздухе Таблица I

Фосфатный анион	X Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ , %															
	300°C				390°C				490°C				600°C			
	Асс.	Отн.	Асс.	Отн.	Асс.	Отн.	Асс.	Отн.	Асс.	Отн.	Асс.	Отн.	Асс.	Отн.		
Орто-	5,79	9,08	2,55	3,75	1,98	3,43	1,16	1,84								
Пиро-	11,70	18,35	3,46	5,08	-	-	-	-								
Триполи-	13,12	20,58	9,39	13,80	1,43	2,48	-	-								
Тетраполи-	9,77	15,33	2,88	4,23	-	-	-	-								
Пентаполи-	7,84	12,30	4,91	7,22	0,76	1,31	0,78	1,24								
Гексаполи-	4,89	7,67	2,27	3,34	-	-	-	-								
Гептаполи-	4,37	6,85	3,46	5,08	-	-	-	-								
Октаполи-	4,11	6,45	3,65	5,37	-	-	-	-								
Полифосфаты ( $n > 8$ )	-	-	34,23	50,32	53,41	92,50	60,84	96,60								
Полифосфаты суммарно	55,80	87,53	64,25	94,44	55,60	96,29	61,82	97,84								
Тримета-	1,54	2,41	1,23	1,81	0,16	0,28	0,20	0,32								
Тетрамета-	0,38	0,60	-	-	-	-	-	-								
Пентамета-	0,19	0,30	-	-	-	-	-	-								
Фосфаты суммарно	63,70	99,91	68,03	100,00	57,74	100,00	62,98	100,00								
$\bar{n}$	3,59				4,79				13,16				7,89			

X пробы, растворенные в 3,5%-ном растворе оксалата натрия. XX  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфатного аниона,  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МААРДУСКОГО ФОСФОРИТА И КОЛЬСКОГО АПАТИТА

Для проведения экспериментов готовили гомогенизированные и высушенные при 65°C смеси фосфоритного и стандартного апатитового концентрата с фосфорной кислотой,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  и  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (реактивной чистоты). Фосфоритный концентрат содержал 31,35%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 44,65%  $\text{CaO}$ , 3,90%  $\text{CO}_2$ , 2,51%  $\text{R}_2\text{O}_3$  и 2,99% F. Молярное соотношение  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  (R) в смесях было в пределах 2,0-3,0.

В начале исследований провели дериватографический анализ смесей на приборе МОМ (ВНР) при скорости нагрева 10 град/мин. На основе дериватограмм определяли температуры нагрева смесей для ИК-спектроскопического и хроматографического анализа продуктов. Нагрев осуществляли в горизонтальной трубчатой электропечи в воздухе в присутствии водяного пара (20%) и без него с такой же скоростью как при дериватографическом анализе. Выходящие из печи газы пропускали через раствор KOH, в последнем определяли содержание соединений фосфора и фтора. ИК-спектры снимались на спектрофотометрах "Perkin Elmer 421" ( $4000 \text{ см}^{-1} - 600 \text{ см}^{-1}$ ) и "UR-20", с использованием таблеток из смеси изучаемого материала с KBr.

Для перевода в раствор продуктов нагрева смесей использовали растворы ЭДТА,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и катионный обмен, как и при анализе продуктов термической дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При этом было установлено, что для максимального перевода фосфата в раствор без гидролиза конденсированных его форм, необходимо применять различные методы, в зависимости от вида компонентов смеси и температуры нагрева.

Сопоставление данных по растворимости и составу показало, что продукты, содержащие больше пиро- и высших полифосфатов ( $с n > 5$ ) растворяются лучше в растворе ЭДТА, а с большим содержанием полифосфатов ( $с n = 3; 5$ ) - в растворе оксалата натрия. Катионный обмен не обеспечивал полного

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов нагрева смесей фосфорита с фосфорной кислотой в воздухе

Фосфатный анион	С о д е р ж а н и е $P_2O_5$ , %													
	$R = 2,0$												$R = 3,0$	
	390°C		490°C		780°C		950°C		490°C		650°C		950°C	
	Абс.	Отн.	Абс.	Отн.	Абс.	Отн.	Абс.	Отн.	Абс.	Отн.	Абс.	Отн.	Абс.	Отн.
Орто-	15,67	35,10	13,21	28,40	13,31	35,93	8,39	18,79	28,19	79,52	28,87	80,35	36,67	98,89
Пиро-	12,92	28,94	18,42	39,60	20,13	54,35	35,90	80,38	3,49	9,84	6,47	18,01	0,07	0,19
Триполи-	2,94	6,57	3,04	6,54	-	-	-	-	1,55	4,37	-	-	-	-
Тетраполи-	1,22	2,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Пентаполи-	1,28	2,87	1,29	2,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Полифосфаты ( $n > 5$ )	9,71	21,75	10,43	22,43	3,60	9,72	-	-	2,14	6,04	-	-	-	-
Полифосфаты суммарно	28,07	62,86	33,18	71,34	23,73	64,07	35,90	80,38	7,19	20,24	6,47	18,01	0,07	0,19
Фосфаты суммарно	43,74	97,96	46,39	99,74	37,04	100,0	44,29	99,17	35,37	99,77	35,34	98,36	36,74	99,08
$P_2O_5$ общ. в смеси, %	45,41	-	46,64	-	47,28	-	47,38	-	35,70	-	35,95	-	37,46	-
$P_2O_5$ общ. в растворе, %	44,64	-	46,51	-	37,04	-	44,66	-	35,45	-	35,93	-	37,09	-

01

II

Т а б л и ц а 3

Состав продуктов нагрева смесей апатита с фосфорной кислотой в воздухе

Фосфатный анион	С о д е р ж а н и е $P_2O_5$ , %								
	$R = 2,0$				$R = 2,6$		$R = 3,0$		
	360°C	500°C	700°C	1000°C	500°C	700°C	500°C	700°C	1000°C
Орто-	18,52	18,23	18,40	12,96	27,34	27,55	30,80	30,77	30,60
Пиро-	5,80	1,60	5,43	13,73	1,18	5,00	0,49	3,47	0,94
Триполи-	8,20	8,67	1,21	1,97	4,25	1,64	0,90	0,79	-
Тетраполи-	2,57	1,26	-	-	0,69	-	-	-	-
Пентаполи-	1,53	0,81	0,96	-	0,54	0,91	0,78	-	-
Полифосфаты ( $n > 5$ )	3,11	8,33	1,00	5,30	4,56	1,03	1,66	1,11	-
Полифосфаты суммарно	21,21	20,67	8,60	21,00	11,22	8,58	3,83	5,37	0,94
Фосфаты суммарно	39,73	38,90	27,00	33,96	38,56	36,13	34,63	36,14	31,54
$P_2O_5$ общ. в сме- си, %	51,75	52,04	52,55	52,75	46,06	46,21	42,52	42,61	42,70
$P_2O_5$ общ. в растворе, %	39,88	39,23	27,46	33,96	39,01	36,60	34,79	36,19	31,54

растворения непрореагировавшего апатита и высокополимерных фосфатов, поэтому для перевода их в раствор были использованы все перечисленные выше методы. Однако для фосфорита и его смесей наиболее полное растворение продуктов нагрева во всем изученном диапазоне температур было достигнуто при помощи катионного обмена, который и был, в основном, применен в дальнейшем.

Содержание КФ в полученных растворах определяли методом БХ и колориметрии, содержание пирофосфата — тонкослойной хроматографией и денситометрией. Результаты анализов продуктов нагрева приведены в табл. 2 и 3, дериватограммы смесей апатита и фосфорита с  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  на рис. 1.

Комплексное исследование процесса фосфорноокислотно-термической переработки маардуского фосфорита позволило установить основные физико-химические изменения, происходящие при нагреве сырьевой смеси.

Термическая дегидратация  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в смеси, в отличие от нагрева чистой соли, заканчивается при температуре на 50–100° ниже, т.е. 400–450°С, поскольку продукты дегидратации, как дегидратированная фосфорная кислота, так и полифосфаты кальция, начинают реагировать с фосфоритом с образованием пирофосфата кальция. Поэтому относительное содержание высших полифосфатов ( $n > 5$ ) в продуктах, нагретых до этих температур, значительно меньше и пирофосфата больше, чем следовало бы из состава продуктов нагрева чистого  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Взаимодействие фосфатного минерала фосфо-

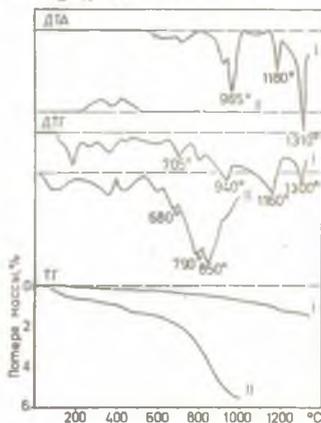


Рис. 1. Дериватограммы смесей кольского апатита (I) и маардуского фосфорита (II) с  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  при  $R = 2,0$ ; I—навеска 2392 мг, чувствительности: ТТ—20 мг; ДТА—1/5; ДТТ—1/5. II—навеска 838 мг, чувствительности: ТТ—50 мг; ДТА—1/5 и ДТТ—1/5.

рита с продуктами дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  продолжается интенсивно при более высоких температурах и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукте, полученном при  $R = 2$  и  $950^\circ\text{C}$ , уже на 80% представлен пирофосфатом кальция. В смесях с  $R > 2,0$ , начиная с температур около  $850^\circ\text{C}$ , протекает реакция пирофосфата с фосфатным минералом и продукт, полученный при  $R = 3$  и  $950^\circ\text{C}$ , практически целиком представлен  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . По данным ИК-спектроскопии, двумерной бумажной хроматографии и анализа газовой фазы предполагается образование при  $650\text{--}800^\circ\text{C}$  фторфосфатов кальция, разлагающихся выше  $800^\circ\text{C}$ .

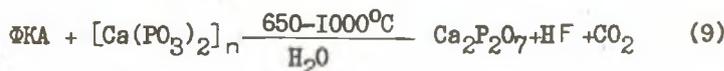
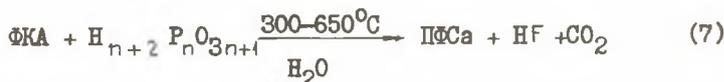
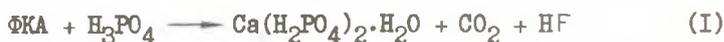
Фтор выделяется в газовую фазу в основном до  $500^\circ\text{C}$  (за счет разложения фосфорита дегидратированной фосфорной кислотой) и выше  $780^\circ\text{C}$  (в результате разложения фторфосфатов кальция и взаимодействия фосфорита с конденсированными фосфатами). Присутствие водяного пара в газовой фазе влияет на состав продуктов нагрева относительно немного, но способствует выделению соединений фтора и фосфора в газовую фазу. Все же, выделение фосфора в газовую фазу до  $1000^\circ\text{C}$  составляет при  $R = 2$  около 1%, при  $R = 3$  около 0,1% от исходного  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

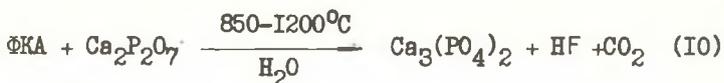
Исследование процесса на основе кольского апатита показало, что в отличие от маардуского фосфорита до  $500^\circ\text{C}$  взаимодействия природного фосфата с продуктами дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не происходит. Выше  $500^\circ\text{C}$  это взаимодействие начинается за счет реакции фторапатита с дегидратированной фосфорной кислотой и, в меньшей мере, с полифосфатами кальция. Одновременно продолжается полимеризация фосфатов, на что указывает низкая растворимость продуктов нагрева при  $700^\circ\text{C}$  при катионном обмене. Продолжающееся увеличение содержания пирофосфата при  $R = 2,0$  до  $1000^\circ\text{C}$  указывает на продолжение реакции между апатитом и  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ . Однако вследствие малой реакционной способности апатита, эта реакция не завершается при  $1000^\circ\text{C}$  (содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пироформе составляет всего 26% от общей  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Сохранение  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  в продуктах высокотемпературного нагрева создает предпосылки разложения его и выделения в газовую фазу  $\text{P}_2\text{O}_5$  в процессе обесфторивания.

При нагреве смесей на основе апатитового концентрата до 1000°C, несмотря на более низкую степень его взаимодействия потери фосфора с газовой фазой при присутствии водяного пара приблизительно в 2 раза выше, чем при использовании маардуского фосфорита. Так, при 1200°C и R = 2 выделяется 1,89%, при R = 3 - 0,24% от исходного P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При R = 3 водяной пар содействует обесфториванию смеси, при R = 2 его влияние незначительно.

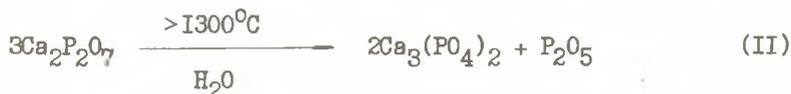
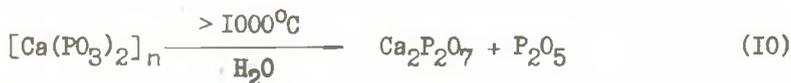
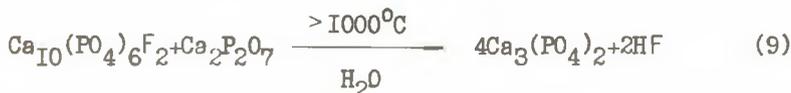
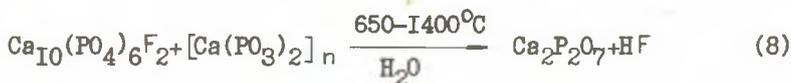
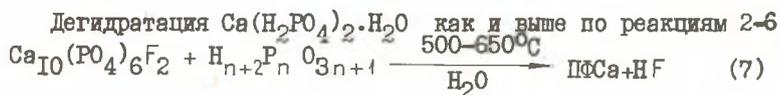
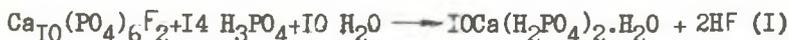
Таким образом, химизм процесса фосфорнокислотно-термической переработки маардуского фосфорита и кольского апатита может быть схематично представлен следующими основными реакциями.

#### А. С маардуским фосфоритом





Б. С КОЛЬСКИМ АПАТИТОМ



Условные обозначения: ФКА - фторкарбонатapatит

ПФСa - полифосфаты кальция

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕСФТОРИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ  
ФОСФАТОВ КИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Технологический процесс обезфторивания природных фосфатов отличается от описанных выше опытов в основном тем, что в заводских условиях шихта подается на обработку в виде гранул и нагревается до температуры обезфторивания сырья со

значительно большей скоростью. Учитывая эти особенности нами изучен процесс переработки гранулированной смеси на основе маардуского фосфорита при более быстром повышении температуры. Опыты проводили в вертикальной трубчатой печи, просасывая через слой гранул воздух с добавкой водяного пара и без него. Кроме того, проведен анализ некоторых образцов, полученных при фосфорнокислотно-термической переработке фосфатного сырья на заводской опытной установке кипящего слоя.

Дериватографический и хроматографический анализы показали, что в гранулах протекают аналогичные физико-химические превращения, но с несколько меньшей скоростью и при более высоких температурах, чем в порошке. При температурах до  $500^{\circ}\text{C}$  присутствие водяного пара в газовой фазе не оказывает влияния на протекание реакций. В продуктах, полученных при более высоких температурах, под его влиянием снижается содержание пирофосфата,

Кинетическими исследованиями обесфторивания смесей при  $R = 2,0-3,0$ , температуре  $900-1200^{\circ}\text{C}$  и времени обработки 10-60 мин установлено, что увеличение добавки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  к фосфориту с  $R = 3,0$  до  $R = 2,8-2,6$  резко уменьшает содержание фтора в продукте во всем диапазоне исследованных температур и времени нагрева. Дальнейшее увеличение добавки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в меньшей мере влияет на кинетику обесфторивания, особенно при  $1200^{\circ}\text{C}$  (рис. 2).

Необходимое содержание фтора в продукте (0,2%) достигается при  $1200^{\circ}\text{C}$  для  $R = 2,0-2,6$  в течение 10 мин нагревания, а для  $R = 2,8$  - в течение 40 мин. В случае смеси с  $R = 3,0$  при  $1200^{\circ}\text{C}$  в условиях опытов не было достигнуто со-

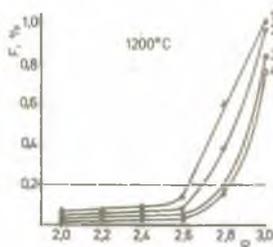


Рис. 2. Зависимость содержания фтора в продукте от молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ( $R$ ) в смеси и продолжительности нагрева 1-10, 2-20, 3-40, 4-60 мин.

держание фтора ниже 0,2%. При значениях  $R = 2,0-2,2$  обесфторивание достигается уже при  $950-1000^{\circ}\text{C}$ . Однако наилучшую растворимость в 0,4%-ном растворе  $\text{HCl}$  имеют продукты, обесфторенные при  $1200^{\circ}\text{C}$  (рис. 3). Уменьшение растворимости продуктов при снижении температуры обусловлено образованием менее растворимого  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который выше  $1400^{\circ}\text{C}$  переходит в  $\alpha$ -модификацию. Таким образом, минимальная температура процесса определяется в исследованном диапазоне его параметров не только условиями обесфторивания смеси, но и требованиями высокой растворимости полученного продукта. Поэтому  $R = 2,6-2,8$  при переработке фосфорита считается оптимальным.

Анализ образцов, полученных в разных стадиях процесса (сушки гранул, их подогрева и обесфторивания в печи кипящего слоя) при испытаниях в опытном цехе Маардуского химзавода, подтвердил результаты изучения химизма процесса в лабораторных условиях.

Для выяснения причин появления расплава фосфата в отверстиях решетки зоны подогрева при переработке кольского апатита с  $R \approx 2,8$  анализировали пробы расплавленного материала. В результате было установлено, что этот материал обогащен  $\text{P}_2\text{O}_5$  (в расплавленном материале  $R = 2,0-2,4$  при  $R = 2,75-2,8$  в гранулах из зоны обесфторивания). Причиной этого явления служила меньшая реакционная способность кольского апатита, вследствие чего  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  и  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  частично сохраняются в смеси непрореагировавшими и разлагаются при температурах обесфторивания ( $1360-1380^{\circ}\text{C}$ ) с выделением  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В зоне подогрева ввиду более низкой тем-

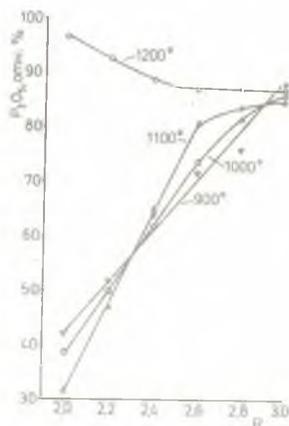


Рис.3. Зависимость растворения продукта от молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ( $R$ ) в смеси и температуры нагрева. Растворитель—0,4%-ный  $\text{HCl}$ . Время нагрева 40 мин.

пературы (около 1000°C) происходит обратный переход  $P_2O_5$  с образованием значительного количества более легкоплавкого  $[Ca(PO_3)_2]_n$ , что вызывает слипание частиц и забивание отверстий. Во избежание этого явления необходимо увеличение времени пребывания смеси в зоне подогрева.

Маардуский фосфорит и кольский апатит содержат относительно мало примесей (за исключением кварца в первом). Предварительное исследование промежуточных и конечных продуктов фосфорнокислотно-термической переработки егорьевского фосфорита в промышленной вращающейся печи показало отсутствие  $Ca_2P_2O_7$  (при  $R = 2,0$ ), следовательно, из-за большого содержания примесей химизм процесса отличается от вышеприведенного.

Таким образом, маардуский фосфорит является для данного процесса наиболее подходящим сырьем.

## В ы в о д ы

1. Установлено, что химизм процесса фосфорнокислотно-термической переработки природных фосфатов заключается, в основном, в термическом взаимодействии конденсированных фосфатов с природными фосфатами. Показаны различия этого химизма в зависимости от вида фосфатного сырья (эстонский фосфорит, кольский апатит), количества добавляемой фосфорной кислоты в диапазоне  $R = (CaO:P_2O_5)_{мол.} = 2-3$  и состава газовой фазы.

2. Изучены и разработаны способы растворения конденсированных фосфатов кальция в растворах ЭДТА и  $Na_2C_2O_4$ , а также с помощью катионного обмена. Выявлены различия в растворимости фосфатов в зависимости от анионного состава продуктов.

3. Усовершенствована методика разделения конденсированных фосфатов и их количественного определения с помощью бумажной хроматографии. В продуктах нагрева  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$  и смесей фосфатного сырья с конденсированными фосфатами количественно определены полифосфаты до октафосфата и метафосфаты до пентафосфата. Разработана новая методика определения средней степени полимеризации фосфатов в продуктах нагрева.

4. Установлено, что промежуточные продукты дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$  начинают реагировать с фосфатным мине-

ралом фосфорита при температуре ниже  $400^{\circ}\text{C}$ . В смесях с апатитом это взаимодействие происходит в незначительной мере и дегидратация идет до образования  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ .

5. Установлено, что взаимодействие фосфатного минерала фосфорита с  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  начинается при  $650^{\circ}\text{C}$ , а с  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  - при температуре выше  $800^{\circ}\text{C}$ . Реакция фторapatита с  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  начинается также при температуре около  $650^{\circ}\text{C}$ , но ввиду меньшей реакционной способности апатита протекает медленно, вследствие чего высокополимерные фосфаты сохраняются до температур, превышающих  $1000^{\circ}\text{C}$ .

6. Показана возможность образования при температурах  $650-780^{\circ}\text{C}$  в смесях с фосфоритом фторфосфатов кальция.

7. Установлено, что водяной пар способствует выделению из смесей в газовую фазу фосфора, а при  $R = 3,0$  - также фтора. При переработке апатита потери  $\text{P}_2\text{O}_5$  в газовую фазу достигают 2% от общего его содержания.

8. Показано, что увеличением добавки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  к маардускому фосфориту до  $R = 2,0$ , можно снизить температуру обезфторивания до  $950-1000^{\circ}\text{C}$ . Однако, для получения продукта, хорошо растворимого в 0,4%-ном растворе  $\text{HCl}$ , необходимо поддерживать температуру процесса не ниже  $1150-1200^{\circ}\text{C}$ . Поэтому оптимальным значением  $R$  является  $2,6-2,8$ .

9. Испытаниями на заводской опытной двухзонной печи кипящего слоя установлено, что обработка кольского апатита в смеси с фосфорной кислотой сопровождается выделением в газовую фазу  $\text{P}_2\text{O}_5$ , который в верхней зоне печи реагирует с апатитом, образуя легкоплавкий  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  и затрудняя проведение процесса.

10. Результаты проведенных исследований подтверждают перспективность использования эстонских фосфоритов для производства обезфторенных кормовых фосфатов по методу фосфорнокислотно-термической переработки.

Содержание диссертации отражено в публикациях:

1. Пылдме Ю.Х. Исследование термической дегидратации монокальцийфосфата. -В сб.: "Тезисы докладов I Республиканской конференции молодых ученых-химиков", Таллин, АН ЭССР, 1975, с.180.

2. Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х., Вейдерма М.А. О химизме обезфторивания природных фосфатов с добавкой фосфорной

кислоты. - В сб.: "Тезисы докладов и сообщений научно-технического семинара "Обжиг и обесфторивание природных фосфатов". Таллин, ТПИ, 1975, с. 21-22.

3. Вейдерма М.А., Куусик Р.О., Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х. Новые аспекты теории и практики гидротермической переработки природных фосфатов с добавкой фосфорной кислоты. - В сб.: "Рефераты докладов и сообщений XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии", № I.М., "Наука", 1975, с.175-176.

4. Вейдерма М.А., Пылдме Ю.Х. Состав продуктов термической дегидратации монокальцийфосфата. - "ЖНХ", 1976, т.21, вып. I, с. 10-15.

5. Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х., Борисова Г.С. Анализ конденсированных фосфатов кальция методом тонкослойной и бумажной хроматографии. - В сб.: "Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов", Минск, 1976, с. 239.

6. Пылдме Ю.Х., Пылдме М.Э., Вейдерма М.А. Физико-химические изменения в системе конденсированные фосфаты - природный фосфат при нагревании. - В сб.: "Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов", Минск, 1976, с. 240-241.

7. Pylde, M., Buzagh, E., Pylde, J., Veiderma, M. Thermal analysis of the interaction of phosphorite with condensed phosphates of calcium. - "J. Thermal Analysis", 1976, vol. 10, pp. 195-204.

8. Вейдерма М.А., Пылдме М.Э., Пылдме Ю.Х. О взаимодействии фосфорита с конденсированными фосфатами кальция. - "ЖНХ", 1977, т. 22, вып. I, с. 57-62.

*Pylde*

Подписано к печати 11 мая 1977 г. Бумага 60x84/16.  
Печ.л. 1,25. Усл.печ.л.1,16. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100.  
МВ-03726, Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак.№ 570  
Бесплатно