

Кайа ТЫНСУААДУ, М. ПЫЛДМЕ, М. ВЕЙДЕРМА

### ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОВДОРСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Кислотно-термическую переработку фосфатного сырья широко используют для производства кормовых обесфторенных фосфатов. Химизм этого процесса во многом зависит от природы фосфатного минерала, вида и содержания примесей и количества добавляемой кислоты [1, 2].

По типу протекающих реакций процесс можно разделить на три стадии: 1) разложение фосфатного минерала и примесей фосфорной кислотой, вводимой в количестве, снижающем молярное соотношение  $R = (\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{P}_2\text{O}_5$  в смеси до 2,7—3,2; 2) термическая дегидратация гидроортофосфатов, образующихся в первой стадии; 3) взаимодействие конденсированных фосфатов, образующихся во второй стадии, с остатком апатита и примесей.

Ковдорский апатитовый концентрат отличается как видом фосфатного минерала, представленного фторгидроксидапатитом, так и относительно высоким содержанием примесей, главным образом форстерита, доломита, кальцита и оливина. Целью работы было установить

Таблица 1

Состав образцов апатитового концентрата и их смесей с фосфорной кислотой, %

Состав	Образец I				Образец II	
	Норма: $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кг 100%-ной $\text{P}_2\text{O}_5$ на 1 т апатита					
	0	282	136	75	0	53
Общих: $\text{P}_2\text{O}_5$	33,48	42,56	38,95	36,85	38,40	41,44
CaO	46,14	32,21	38,63	41,45	51,11	48,76
MgO	8,70	6,10	7,28	7,82	3,63	3,46
$\text{CO}_2$	3,00	0,28	0,60	1,07	1,73	0,53
F	0,91	0,66	0,77	0,82	0,99	0,92
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,87	0,63	0,70	0,82	0,29	0,28
$\text{SiO}_2$	5,07	3,54	4,24	4,55	1,48	1,41
$\text{H}_2\text{O}$	0	10,50	6,00	3,50	0	2,40
Аморфного $\text{SiO}_2$	0	0,92	0,61	0,54	0	0,34
R	4,41	2,40	3,14	3,60	3,71	3,28
Водорастворимых: $\text{P}_2\text{O}_5$	—	18,62	7,59	3,15	—	5,35
CaO	—	3,40	1,82	0,52	—	1,60
MgO	—	3,53	1,90	1,39	—	0,48
R	—	1,13	1,49	1,97	—	1,07
Лимоннорастворимых: $\text{P}_2\text{O}_5$	2,16	21,73	11,84	8,98	2,67	8,36
CaO	—	6,03	5,20	6,55	—	5,10
MgO	0,45	3,55	2,43	1,66	0,19	0,59
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,06	0,38	0,27	0,18	0,02	0,06
R	—	1,28	1,84	2,50	—	1,79

Фазовый состав образцов апатитового концентрата и его смесей с фосфорной кислотой, %

Состав	Образец I				Образец II	
	Норма $H_3PO_4$ , кг 100%-ной $P_2O_5$ на 1 т апатита					
	0	282	136	75	0	53
Ортофосфаты	0	40,6	24,7	19,3	0	15,8
Апатит	80,2	49,9	65,0	66,8	92,0	79,3
Доломит	6,3	0,6	1,2	2,2	3,6	1,1
Форстерит	10,3	5,7	7,7	8,3	3,0	2,1
Оливин	1,9	0,5	0,9	1,4	0,6	0,5
Аморфный $SiO_2$	0	0,9	0,6	0,5	0	0,3
Растворимый $Fe_2O_3$	0	0,4	0,3	0,2	0	0,1
Степень разложения, %:						
апатита	—	10,8	8,3	7,3	—	9,7
карбонатов	—	86,6	76,1	60,2	—	67,9
форстерита	—	20,5	11,0	10,2	—	24,5
оливина	—	60,3	38,6	23,0	—	21,4

особенности химизма переработки на основе ковдорского сырья. Исследовали два образца апатитового концентрата (табл. 1) с экстремальным содержанием примесей.

Для выяснения степени разложения различных минералов в первой стадии процесса (после их обработки фосфорной кислотой концентрацией 45%  $P_2O_5$  при комнатной температуре) проанализированы высушенные при 100°C смеси (табл. 1). При анализе использованы типовые методики, а содержание аморфного  $SiO_2$ , образующегося при разложении форстерита, определяли калориметрическим методом [3] после обработки пробы 2%-ным раствором КОН [4].

На основе различной растворимости минералов исходной смеси и предполагаемых продуктов реакции в воде и 2%-ном растворе лимонной кислоты рассчитаны фазовый состав смеси в конце первой стадии и коэффициенты разложения компонентов сырья (табл. 2). Видно, что наиболее полно разлагаются карбонаты, в меньшей мере — оливин и форстерит, в минимальном количестве — апатит. На разложение апатита расходуется, в зависимости от значения  $R$  и состава исходного концентрата, 15—50% фосфорной кислоты. Основные продукты реакций — гидро- и дигидрофосфаты кальция и магния, фосфаты железа, аморфная кремневая кислота. Свободной фосфорной кислоты в высушенных смесях не обнаружено.

Таким образом, фазовый состав смесей в конце первой стадии процесса при переработке ковдорского апатитового концентрата значительно более сложен, чем при использовании кольского апатита, когда фосфорная кислота расходуется в основном на разложение апатита и в небольшом количестве на реакцию с нефелином [5]. Наличие в смеси, наряду с фосфатами кальция, аморфной кремневой кислоты и фосфатов магния в значительной мере осложняет химизм реакций во второй стадии процесса, как показано нами ранее при исследовании термической дегидратации в соответствующих модельных системах [6].

Для изучения химизма реакций, протекающих во второй и третьей стадиях процесса кислотнo-термической переработки ковдорского апатитового концентрата, проведены опыты нагрева продуктов реакции апатитового концентрата с фосфорной кислотой, а также смесей концентрата, предварительно очищенного от карбонатов по методике [7],

Состав продуктов нагрева смесей ковордорского апатита с фосфорной кислотой

Фосфатный анион	Содержание фосфата*, абс. %/огн. %																													
	Образец I, R=2,40						Образец II, R=3,14						Образец II, R=3,28																	
	300		400		500		800		1000		300		400		500		800		1000		300		400		500		800		1000	
Температура, °C																														
Ортофосфат	5,16	2,55	2,08	2,19	2,92	7,88	3,57	1,67	2,37	5,80	2,65	2,39	2,15	2,55	17,60	10,95	5,37	4,35	4,55	6,06	19,19	8,64	4,03	5,69	13,83	6,25	5,63	5,05	5,97	40,91
Дифосфат	6,15	5,56	3,64	5,55	5,87	2,96	3,89	1,81	7,77	7,34	0,80	0,91	1,63	2,23	0,67	13,05	11,68	7,62	11,53	12,18	7,21	9,42	4,37	18,65	1,81	2,14	3,82	5,23	1,55	
Трифосфат	4,73	3,33	2,77	1,97	2,33	0,77	1,74	1,06	<0,3	0	2,99	1,07	0,39	0,66	0	10,04	7,00	5,79	4,10	4,84	1,87	4,20	2,56	7,05	0,91	2,51	0,91	4,55	0	
Полифосфаты (n>3)	7,69	12,38	10,30	6,05	3,05	0,81	3,65	7,28	<0,3	0	1,83	4,03	3,94	2,49	0	16,32	26,01	21,55	12,57	6,32	1,97	8,83	17,57	4,31	9,48	9,25	5,84	0	0	
Циклотрифосфат	<0,3	<0,3	1,97	1,14	0,87	<0,3	<0,3	0,37	<0,3	0	<0,3	<0,3	<0,3	0	0	<0,3	<0,3	4,13	2,36	1,80	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0	0	
Циклотетрафосфат	0	0	0,89	0,43	0	0	0	<0,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,85	0,89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Общее содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	47,11	47,61	47,79	48,11	48,20	41,07	41,34	41,42	41,65	41,94	42,37	42,49	42,61	42,66	43,02															
Степень перехода P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в раствор, %	50,37	50,05	39,51	32,76	29,39	30,24	31,08	28,54	23,03	31,33	19,49	19,77	19,03	18,59	48,35															
Содержание F, %	0,72	0,70	0,73	0,69	0,43	0,89	0,89	0,86	0,75	0,49	0,97	0,97	0,96	0,92	0,80															

\* Образцы переведены в раствор при помощи 5%-ного раствора ЭДТА.

Таблица 4

Состав продуктов нагрева ковдорского апатита, очищенного от карбонатов с дигидрофосфатами кальция и магния при  $R=2,1$

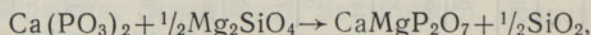
Фосфатный анион	Содержание фосфата *, %				
	Образец II + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			Образец II + $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	Температура, °C				
	300	400	570	300	450
Ортофосфат	42,45	32,16	26,06	40,44	35,14
Дифосфат	19,71	6,23	3,31	17,08	13,87
Трифосфат	10,46	8,92	—	9,88	3,32
Тетрафосфат	7,29	—	—	7,34	0,65
Пентафосфат	5,02	1,09	—	5,52	1,28
Гексафосфат	2,81	—	—	4,15	—
Полифосфаты ( $n > 6$ )	11,32	13,41	—	14,62	35,68
Общее содержание $\text{P}_2\text{O}_5$	52,01	53,01	53,41	54,75	55,52
Степень перехода $\text{P}_2\text{O}_5$ в раствор, %	99,15	62,33	29,43	99,85	90,31

\* Образцы переведены в раствор катионным обменом.

с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Смеси нагревали в тиглях со скоростью 5 град/мин до заданной температуры, затем охлаждали в эксикаторе и обрабатывали 5%-ным раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) или катионитом Дауэкс 50 W. В растворе определяли отдельные формы конденсированных фосфатов методами бумажной хроматографии и колориметрии [8]. Как известно, при обработке ЭДТА лучше растворяются высшие полифосфаты, а апатит практически не растворяется.

Из результатов определения анионного состава и растворимости продуктов нагрева (табл. 3, 4) следует, что при нагреве смесей до 500° происходит постепенная конденсация фосфатного аниона. Она выражается в снижении содержания орто- и дифосфата, низших олигофосфатов и в увеличении количества высших поли- и циклофосфатов. Анализ показал, что содержание фтора в продуктах нагрева меняется незначительно. Таким образом, в этом интервале нагрева практически нет реакции между продуктами дегидратации и фторгидроксиапатитом.

При температуре выше 500° (в третьей стадии процесса) вначале протекает реакция конденсированных фосфатов с остатком форстерита:



о чем свидетельствует увеличение содержания дифосфата и аморфного  $\text{SiO}_2$  в смеси (табл. 5).

Таблица 5

Содержание аморфного кремнезема в продуктах нагрева смесей образца I с фосфорной кислотой, %

Температура, °C	300	400	500	800	900	1000
$R=3,14$	0,70	0,73	0,60	1,14	1,08	0,37
$R=3,60$	0,58	0,58	0,53	0,80	0,86	0,88

При 800° начинается также реакция конденсированных фосфатов с остатком апатита. В результате анионный состав продуктов нагрева упрощается. При значениях  $R \geq 3$  образовавшийся дифосфат реагирует с апатитом и состав конечных продуктов нагрева (1200—1300°) определяется соотношением  $\text{CaO} + \text{MgO}$  к  $\text{P}_2\text{O}_5$  в смеси. По результатам рентгенофазового анализа они содержат наряду с  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  также  $(\text{Ca, Mg})_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$  [9]. Вследствие более низкой температуры плавления двойных фосфатов кальция-магния [10] в реакционной смеси жидкая фаза может образоваться уже при 1100°. Поскольку обесфторивание смеси завершается при температуре около 1300°, то большое количество магнийсодержащих примесей может затруднить проведение процесса в твердой фазе.

Выделение  $\text{P}_2\text{O}_5$  в газовую фазу при нагреве до 1200° не превышает 0,02% общего его содержания даже при высоких нормах фосфорной кислоты и наличии водяного пара в газовой фазе, в отличие от проведения процесса с кольским апатитом [2].

Таким образом, в силу особенностей состава химизм процесса кислотнo-термической переработки ковдорского апатитового концентрата значительно отличается от химизма переработки кольского апатита. Как в стадии кислотной обработки сырья, так и при термической переработке смеси реагируют преимущественно примесные минералы, вследствие чего обесфторивание апатита в большей степени смещается в зону более высоких температур. В продуктах нагрева образуются более легкоплавкие двойные фосфаты кальция-магния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вейдерма М. А., Пылдме М. Э., Пылдме Ю. Х. О взаимодействии фосфорита с конденсированными фосфатами кальция. — ЖНХ, 1977, т. 22, с. 57—62.
2. Пылдме Ю. Х., Пылдме М. Э., Вейдерма М. А. Химизм фосфорнокислотно-термической переработки кольского апатитового концентрата. — ЖНХ, 1979, т. 24, с. 1975—1980.
3. Sajó, J. High-speed silicate analyses by directhermom. — Hungarian Scientific Instruments, 1968, N 14, с. 21—28.
4. Полежаев Н. Г. Новый метод определения свободной двуокиси кремния в присутствии силикатов. — В сб.: Определение свободной двуокиси кремния в горных породах и рудничной пыли. М., 1958, с. 23—32.
5. Вольфкович С. И., Илларионов В. В., Ионасс А. А. и др. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М., 1964.
6. Пылдме М. Э., Пылдме Ю. Х., Тынсуааду К. О., Вейдерма М. А. О термической дегидратации смеси  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с добавками хлорида калия и кремневой кислоты. — ЖНХ, 1981, т. 26, с. 58—61.
7. Silverman, S. R., Fuyat, R. K., Weiser, I. D. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. — Amer. Mineralogist, 1952, v. 37, p. 211—219.
8. Вейдерма М. А., Пылдме Ю. Х. Состав продуктов термической дегидратации монокальцийфосфата. — ЖНХ, 1976, т. 21, с. 10—15.
9. Powder Diffraction File (ICPOS), 1974, N 20—348, 13—404, 24—134.
10. Sławski, K. Badania nad nawozami fosforowymi wapniowomagnezowymi. II. Równowagi fazowe między związkami  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  w układzie potrójnym  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ . — Chemia Stosowana, 1967, т. 11, № 3А, с. 273—290.

### KOVDORI APATIIDIKONTSENTRAADI FOSFORHAPPELIS-TERMILISE TÖÖTLEMISE KEMISMI ISEÄRASUSTEST

Keemilise, kalorimeetrilise, röntgen- ja paberkromatograafilise analüüsi teel on kindlaks tehtud, et nii happelise kui ka termilise töötlemise staadiumis reageerivad eelistatult lisandmineraalid ning tekivad kaltsium-magneesiumfosfaadid.

Kaia TONSUAADU, M. POLDME, M. VEIDERMA

### THE SPECIFICITY OF PHOSPHORIC ACID—THERMAL TREATMENT OF KOVDOR APATITE CONCENTRATE

Applying apatite concentrates from the Kovdor deposit, which contain considerable amounts of forsterite, calcite and dolomite, the reaction mechanism is changed in comparison to Kola apatite. Investigations conducted with the application of chemical, calorimetric, paper-chromatographic and X-ray methods have shown that phosphoric acid reacts primarily with impurity minerals, forming hydrophosphates of calcium and magnesium and  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The products of dehydration of the latter also interact mainly with impurities. In heating products the presence of  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$  has been established.