

Кайя ТЫНСУААДУ, М. ВЕЙДЕРМА, М. ПЫЛДМЕ

## ПЛАВКОСТЬ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ФОСФОРНОКИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОВДОРСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Природные фосфаты разных месторождений в зависимости от состава и количества примесей плавятся при разных температурах, и продукты их термической переработки имеют различный фазовый состав.

В производстве обесфторенных кормовых фосфатов из ковдорского апатитового концентрата методом фосфорноокислотно-термической переработки [1] встречаются трудности из-за плавления шихты в промежуточной стадии процесса. С целью уточнения плавкости сырьевой шихты и фазового состава продуктов нами проведены физико-химический анализ процесса, термический анализ смесей апатита с фосфорной кислотой и рентгенофазовый анализ продуктов.

При физико-химическом анализе процесса использованы опубликованные [2-4] диаграммы состояния систем  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  и их разрезы. Термический анализ проводили на дериватографе МОМ (ВНР) со скоростью нагрева 10 град/мин. Измеряли также изменение электропроводности спрессованных таблеток изучаемых образцов при нагревании. Дифрактограммы сняты на приборе ДРОН-3.

С учетом непостоянства состава ковдорского апатитового концентрата физико-химические превращения при нагреве его смесей с фосфорной кислотой изучены для смесей трех различных составов (таблица) на основе двух образцов концентрата, содержащих соответственно 33,5 и 38,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 46,1 и 51,1%  $\text{CaO}$ ; 8,7 и 3,6%  $\text{MgO}$ ; 3,0 и 1,7%  $\text{CO}_2$ . Поскольку в литературе отсутствуют диаграммы состоя-

Состав смесей ковдорского апатитового концентрата  
 с фосфорной кислотой, %

Образцы апатита	I		II
	1	2	3
Номер смеси			
Норма $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кг 100%-ной $\text{P}_2\text{O}_5$ на 1 т апатита	282	140	53

Содержание:

$\text{P}_2\text{O}_5$	42,56	39,73	41,44
$\text{CaO}$	32,21	38,47	48,76
$\text{MgO}$	6,10	7,25	3,46
$\text{CO}_2$	0,28	0,63	0,53
F	0,66	0,76	0,92
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,63	0,73	0,28
$\text{SiO}_2$	3,54	4,24	1,41
$\text{H}_2\text{O}$	10,50	5,02	2,40

Молярное соотношение  
 $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{P}_2\text{O}_5 = R$

2,40	3,09	3,28
------	------	------

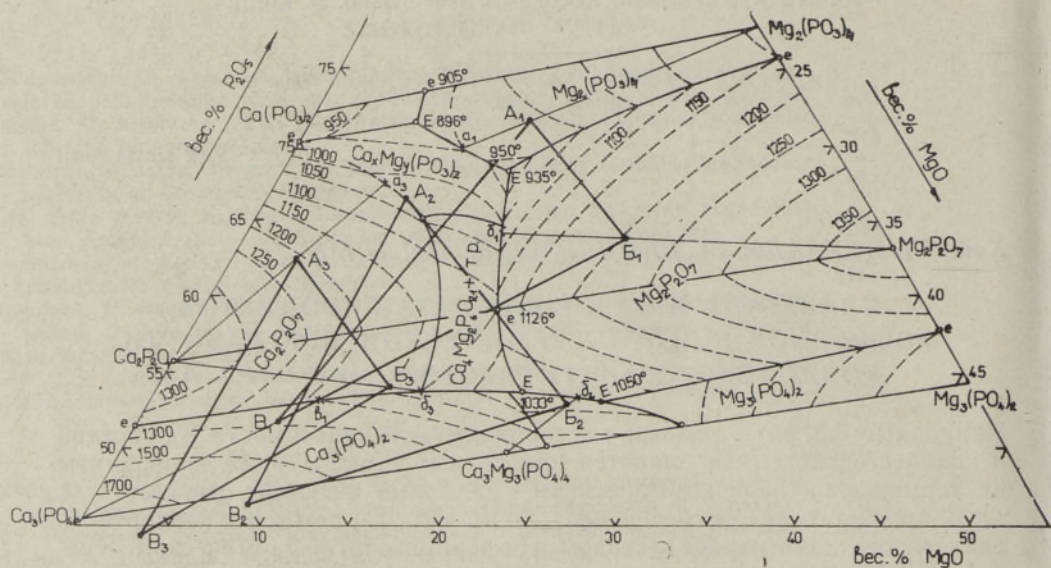


Рис. 1. Изменение фазового состава фосфатной части (исключая апатит) смесей 1, 2 и 3 при прокаливании (обозначения см. в тексте).

ния четырехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , а в исследуемых смесях содержание  $\text{SiO}_2$  не превышало 4,2%, то при физико-химическом анализе процесса наличием последнего пренебрегали.

Смесь ковдорского апатитового концентрата и продуктов реакции его с фосфорной кислотой, направляемая на термическую переработку, содержит наряду с неразложившимися апатитом и форстеритом гидрофосфаты кальция и магния. В ходе прокаливании до  $500^\circ\text{C}$  происходит дегидратация последних и образуются конденсированные фосфаты, которые при дальнейшем повышении температуры реагируют с остатками неразложившихся апатита и форстерита [5].

Состав фосфатной части смеси (исключая неразложившийся высокоплавкий апатит), прошедшей стадию дегидратации, обозначается на фазовой диаграмме  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-\text{Mg}(\text{PO}_3)_2-\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  точкой А (рис. 1). Положение точки А зависит от количества добавляемой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержания примесей в исходном сырье и степени взаимодействия кислоты с компонентами концентрата. Координаты ее рассчитаны на основе ранее выполненных химических анализов [5]. Фигуративная точка смеси 1 ( $A_1$ ) с наибольшим добавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $R=2,4$ ) и максимальным содержанием  $\text{MgO}$  в сырье находится в поле кристаллизации  $\text{Mg}_2(\text{PO}_3)_4$ ; точка смеси 2 ( $A_2$ ) с  $R=3,09$  на основе этого же образца апатита — в поле фазы переменного состава  $\text{Ca}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_3)_z$ , а точка смеси 3 ( $A_3$ ) с  $R=3,28$  и минимальным содержанием  $\text{MgO}$  — в поле  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Из анализа диаграмм видно, что при нагревании плавление смеси 1 начинается при  $940^\circ$ , смесей 2 и 3 — при  $\sim 1000^\circ$ . Однако, как показывают результаты нашей предыдущей работы [5], при нагреве смесей выше  $600^\circ$  происходит взаимодействие конденсированных фосфатов с форстеритом и апатитом. Это приводит к изменению химического и фазового составов смеси и ее плавкости.

Исходя из предположения первоочередного реагирования конденсированных фосфатов с остатком форстерита, на фазовой диаграмме определено расположение условной точки состояния смеси Б к моменту завершения этого взаимодействия. Точка  $B_1$  находится в поле  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $B_2$  — в поле твердого раствора на основе двойного фосфата

$\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{B}_3$  — в поле  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . По мере перемещения фигуративной точки смеси 1 от  $\text{A}_1$  до  $\text{B}_1$  точка жидкой фазы перемещается по линии  $a_1\text{E}\delta_1$ . При этом температура начала плавления сперва несколько снижается, а при завершении реакции повышается до  $1020^\circ$ . Полное плавление смеси происходит при  $1210^\circ$ . Смесь 2 в результате реакции с форстеритом сначала становится более тугоплавкой (температура плавления повышается до  $1125^\circ$ ), а затем плавкость ее снова снижается (при завершении реакции температура начала плавления смеси составляет  $1040^\circ$ , полного плавления —  $1100^\circ$ ). Температура начала плавления смеси 3 повышается в результате указанного взаимодействия от  $1020$  до  $1100^\circ$ . Полное плавление смеси в точке  $\text{B}_3$  происходит при  $1150^\circ$ . Таким образом, и после реакций конденсированных фосфатов с форстеритом смеси остаются относительно легкоплавкими.

По завершении процесса фосфорнокислотно-термической переработки ковдорского апатита конденсированные фосфаты реагируют с остатком апатита. В результате этого фигуративные точки всех смесей перемещаются в поле кристаллизации  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (точки В) и смеси становятся более тугоплавкими. В точке состава  $\text{B}_1$  плавление начинается при  $1200^\circ$ ,  $\text{B}_2$  — при  $1170^\circ$  и  $\text{B}_3$  — при  $1340^\circ$ .

Поскольку реакции конденсированных фосфатов с форстеритом и апатитом могут протекать в определенной мере параллельно, в реальных условиях процесс сложнее и отражается на рис. 1 как линия более сложной конфигурации внутри треугольников АБВ. Можно предполагать, что при переработке смесей 1 и 2 в промежуточной стадии процесса образуются более низкоплавкие фазы, включая двойные фосфаты кальция и магния —  $\text{Ca}_4\text{Mg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  и  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ . При переработке смеси 3, в которой содержание примесей наименьшее, треугольник  $\text{A}_3\text{B}_3\text{B}_3$  расположен в полях кристаллизации более тугоплавких ди- и ортофосфатов кальция. Наличие в смеси  $\text{MgO}$  и в этом случае может вызывать снижение температуры начала плавления до  $1140$ — $1170^\circ$ .

Из-за отсутствия литературных данных судить о влиянии  $\text{SiO}_2$  на плавкость и фазовый состав продуктов нагрева трудно. Но все же из диаграмм состояния более частных систем, например,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{MgO}$ — $\text{SiO}_2$  [3, 4], следует, что наличие нескольких процентов  $\text{SiO}_2$  всегда приводит к снижению плавкости изучаемых фосфатных систем. При содержании  $\text{SiO}_2$  до 10% силикатов и силикофосфатов кальция не образуется и твердый продукт (при  $R \leq 3$ ) должен представлять собой твердый раствор на основе фосфатов кальция и магния.

Термический анализ исследуемых смесей (рис. 2) не позволяет однозначно определить их характеристики плавления. Однако можно предполагать, что эндотермические пики на кривых ДТА при  $880$ ,  $950$  и  $1100^\circ$  (первые из них только у смеси 1) в определенной мере связаны с частичным плавлением смесей. Более информативными в этом отношении являются кривые зависимости электропроводности от температуры (рис. 3). Полагая, что установленное резкое увеличение электропроводности вызвано появлением жидкой фазы, можно сде-

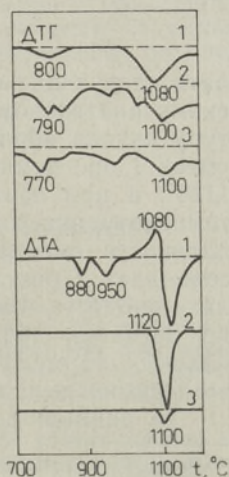


Рис. 2. Термограммы смесей 1, 2 и 3 (навеска 1,5 г; чувствительность ДТГ и ДТА — 1/3).

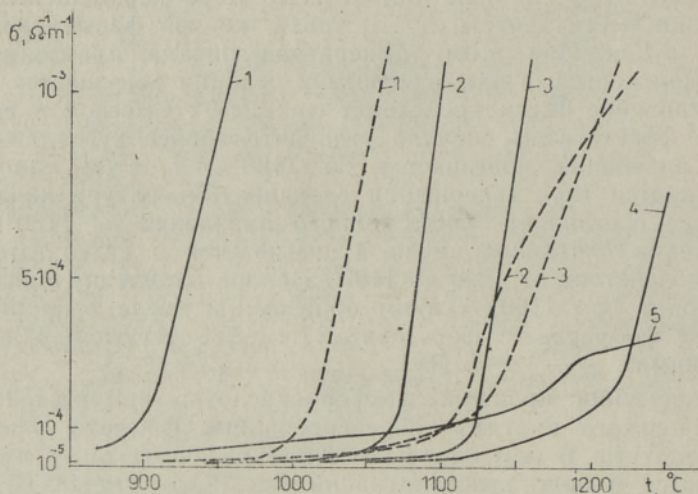


Рис. 3. Изменение электропроводности ( $\delta$ ) смесей в зависимости от температуры: 1, 2 и 3 — соответствующие смеси, 4, 5 — образцы ковдорского апатита I и II. Сплошная линия — исходная смесь; пунктир — предварительно до 1200 °C нагретая смесь.

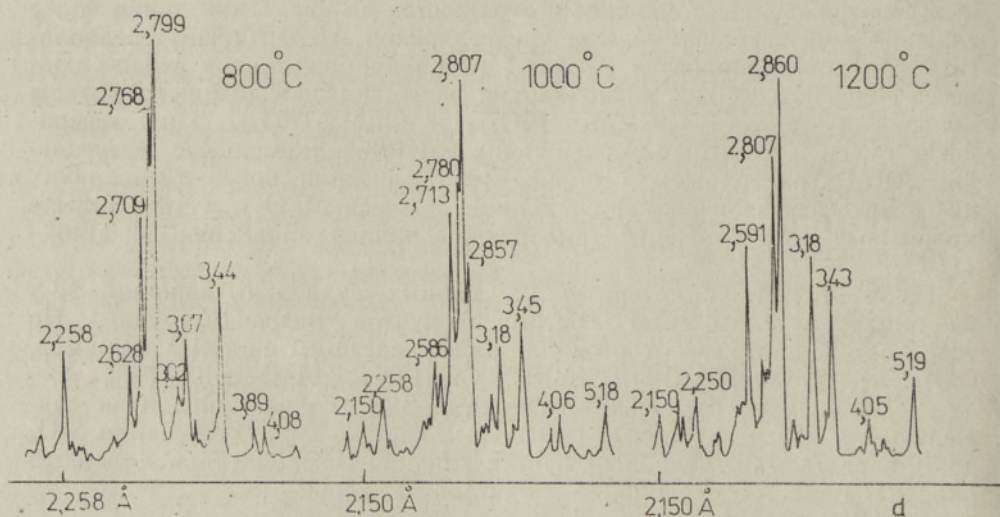


Рис. 4. Дифрактограммы смеси 3.

лать следующие выводы: 1) добавление фосфорной кислоты к ковдорскому апатитовому концентрату в значительной мере снижает температуру начала образования жидкой фазы; 2) жидкая фаза появляется в смеси 1 при температуре  $\sim 900^\circ$ , в смеси 2 — при  $1070^\circ$  и в смеси 3 —  $1120^\circ$ , а при повторном нагреве это происходит при более высоких температурах: соответственно  $1000$ ,  $1100$  и  $1130^\circ$ ; 3) характеристика плавкости смесей на основе измерения электропроводности в общем совпадает с результатами вышеприведенного физико-химического анализа процесса. Различия в температурах плавления исходных и повторно нагретых образцов объясняются отсутствием в последних низкоплавких промежуточных фаз вследствие их взаимодействия с апатитом при нагреве до  $1200^\circ$ .

По данным рентгенофазового анализа\* (рис. 4), кристаллические

\* Рентгенофазовый анализ проведен К. Утсалом.

фазы в продуктах нагрева при 800° представлены фторгидроксиапатитом и  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , кроме того, присутствует рентгеноаморфная фаза, содержащая конденсированные фосфаты [5]. При 1000° появляются новые дифракционные максимумы, относящиеся к  $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$  и  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [6], а продукт, нагретый до 1200°, содержит фосфат в виде фазы переменного состава на основе ортофосфата кальция (рефлекс  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  сдвинут от 2,88 до 2,86 Å).

Таким образом, в случае фосфорнокислотно-термической переработки ковдорского апатитового концентрата с повышенным содержанием примесей, а также при неоднородности состава перерабатываемого сырья в промежуточной стадии нагрева может образоваться критическое количество жидкой фазы, которое ведет к нарушению процесса. Поэтому особо важно строго лимитировать содержание примесей в сырье и подавать на процесс хорошо гомогенизированную сырьевую смесь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гдлина В. Н., Пирогов В. И. Переработка фосфорсодержащего сырья Ковдорского месторождения на усояемые фосфаты. — В кн.: Проблемы химии и химической технологии. М., 1977, 192—197.
2. Stawski, K. Badania nad nawozami fosforowymi wapniowomagnezowymi. II; IV. — Chemia Stosowana, 1967, 11, N 3A, 273—290; 1970, 14, N 1A, 63—76.
3. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. и др. Диаграммы состояний силикатных систем, вып. 3. Тройные системы. Л., 1972, 448.
4. Sata, T. Phase relationship in system  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ . — Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, N 1, 113—118.
5. Тынсуаду К., Пылдме М., Вейдерма М. Особенности химизма фосфорнокислотно-термической переработки ковдорского апатитового концентрата. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 175—180.
6. Powder diffraction file (ICPOS), 1974, N 9—169; 20—348; 9—432.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
24/III 1983

Kaia TÕNSUAADU, M. VEIDERMA, M. PÕLDME

#### KOVDORI APATIIDIKONTSENTRAADI FOSFORHAPPELIS-TERMILISE TÖÖTLEMISE PRODUKTIDE SULAVUS JA FAASIKOOSTIS

Kovdori apatiidi ja fosforhappe segude kuumutamise füüsikalis-keemilise analüüsi (faasidiagrammide alusel), segude termilise ja röntgenanalüüsi ning elektrijuhtivuse temperatuurisõltuvuse mõõtmise teel on käesolevas uurimuses määratud saaduste faasikoostis ja tehtud kindlaks, et segude sulamine algab temperatuuril 900—1120°C (sõltuvalt lisandite sisaldusest kontsentraadis ja lisatava happe hulgest). Et vältida kriitilise hulga sulafaasi tekkimist, on vajalik limiteerida lisandite sisaldust tooraines ja homogeniseerida segu koostis.

Kaia TÕNSUAADU, M. VEIDERMA, M. PÕLDME

#### FUSIBILITY AND PHASE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OF PHOSPHORIC-ACID-THERMAL TREATMENT OF THE KOVDOR APATITE CONCENTRATE

By means of physico-chemical (based on phase diagrams), thermal and X-ray analyses and the method of measuring the conductivity as a function of the temperature of the apatite  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mixture, the phase composition of the products was determined. It was also determined that the formation of the liquid phase takes place at 900—1120°C, depending on the concentration of the impurities in the concentrate and on the amount of the acid added.

In order to avoid the formation of the liquid phase in the critical amount, it is necessary to limit the content of the impurities in the raw material and improve the homogenization of the composition.