

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, Л. Б. ГРИНШПАН и А. Б. ШЕХТЕР

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ**

Важной характеристикой флотационного апатита и фосфоритов различных месторождений при процессах обогащения и химической переработки является их дисперсность, а также структура и форма поверхности. Структурные особенности поверхности частиц определяют не только кинетику разложения измельченного фосфата кислотами (и, в частности, имеющие первостепенное значение явления торможения этого процесса), но и физико-механические свойства фосфата: сыпучесть, слеживаемость, гигроскопичность и др. Поэтому для установления правильного технологического режима переработки важно знать детали структуры природных фосфатов различных месторождений.

Обычно используемый в промышленности для характеристики физико-механических свойств фосфатов метод ситового гранулометрического анализа применим только для частиц размером не менее  $74 \mu$  в поперечнике; таким образом, около 50% частиц флотированного апатита, обладающих меньшими размерами, не определяются ситовым анализом. Седиментометрический анализ и световая микроскопия позволяют обнаружить частицы меньших размеров, но эти методы анализа (так же как и рентгеноструктурный анализ) не дают возможности судить о тонкой структуре поверхности фосфатных частиц и недостаточны для объяснения различий, существующих между фосфатами разных месторождений по отношению к процессам их химической переработки.

В связи с этим представлялось интересным применить для изучения структуры поверхности частиц апатита и фосфоритов электронно-микроскопический метод исследования.

Нами были исследованы следующие измельченные природные фосфаты: хибинский флотированный апатит и фосфориты Кара-тау, актюбинские, вятские и эстонские.

При приготовлении образцов для электронно-микроскопических наблюдений фосфатная мука взмучивалась в воде и ее наиболее мелкодисперсная фракция наносилась на коллодиевую пленку, покрывающую металлическую сеточку, поддерживающую препараты в электронном микроскопе. Как показал химический анализ этой мелкой фракции фосфатов, операция взмучивания фосфатов не оказывает значительного влияния на содержание в них  $P_2O_5$ .

Рентгеновский анализ этой фракции фосфатов показал наличие в них, в качестве основной фазы, вещества апатитовой структуры и примесь кремнекислоты.

Электронно-микроскопические снимки фосфоритов различных отечественных месторождений показали прежде всего большую полидисперсность этих веществ. Оказалось, что, наряду с более крупными частицами, во всех исследованных фосфоритах содержится значительное число

мелких частиц с размерами, варьирующими для различных фосфоритов в пределах от нескольких тысяч до нескольких сот ангстрем.

Электронные микрофотографии хорошо иллюстрируют индивидуальные особенности каждого фосфата в отношении формы и структуры поверхности его мельчайших частиц.

В фосфоритах Кара-тау преобладают сравнительно крупные (с размерами  $\sim 1-2 \mu$ ) частицы с угловатыми очертаниями, со сравнительно гладкими краями; встречаются и частицы с изрезанными краями, обладающие порами размерами в несколько десятых микрона, а также и хорошо ограненные кристаллики, окруженные полупрозрачным слоем с округлыми (аморфными) очертаниями. Обращают на себя внимание бесформенные полупрозрачные «хлопья» (можно думать, что эти аморфные включения органического происхождения) (см. рис. 1а на вклейке).

Среди частиц актюбинского фосфорита тоже преобладают частицы с размерами  $\sim 1-2 \mu$ ; часто они представляют собой поликристаллические агрегаты, состоящие из более мелких кристалликов, чем фосфорит Кара-тау (с размерами меньше  $0,1 \mu$ ), но, наряду с поликристаллическими сrostками, в актюбинском фосфорите встречается много частиц, обладающих характерным волокнистым строением поверхности; волокна эти переплетаются, образуя ячеистую структуру из удлинённых извилистых пор длиной  $0,4-0,5 \mu$  и шириной  $\sim 0,1 \mu$ . На рис. 1б видна эта своеобразная пористость частиц актюбинского фосфорита.

Вятский фосфорит (рис. 2а) состоит из кристаллических обломков с непрозрачными краями. Часть кристаллов имеет пористую структуру (с размерами пор  $\sim 0,1 \mu$ ). Частиц меньших  $1 \mu$  в вятском фосфорите больше, чем в актюбинском и кара-тауском фосфоритах.

Частицы эстонского фосфорита (рис. 2б) отличаются острой зазубренной формой краев, мелкими порами ( $\sim 0,05 \mu$ ) и сквозной ячеистой структурой частиц. Встречаются таблички и осколки с гладкими краями, из которых некоторые прозрачны. Этот фосфорит содержит значительно больше частиц меньших  $1 \mu$ , чем другие исследованные фосфориты.

Ввиду ограниченности места приводим в настоящей статье по одному характерному снимку каждого фосфата, выбранному из большой серии снятых электронных микрофотографий. Эти снимки хорошо иллюстрируют основные особенности структуры фосфоритов, ускользавшие от других методов исследования и потому ранее неизвестные.

Во всех изученных фосфоритах выявлено наличие очень мелких кристаллических частиц (меньше  $1 \mu$ ) наравне с более крупными осколками неправильной формы, представляющими кристаллические агрегаты. Установлена микропористость, а также сетчато-ячеистое строение некоторых фосфатов. Кроме того, во всех фосфоритах имеются хлопьевидные, полупрозрачные включения некристаллического характера, по видимому, органического происхождения.

Совершенно иную структуру мы находим у хибинского флотированного апатита. Как показывает рис. 3, апатит состоит из довольно крупных кристаллических частиц, по виду похожих на осколки кристаллов с раковистым изломом. Преобладают осколки неправильной формы, часто с полупрозрачными (т. е. очень тонкими) краями толщиной  $\sim 200 \text{ \AA}$ . Это дает основание предполагать, что частицы апатита имеют плоскую чешуйчатую форму.

В противоположность рассмотренным выше фосфоритам, в апатитовом концентрате не замечается микропористости частиц и отсутствуют хлопьевидные включения.

Исследования процесса сернокислотного разложения позволили установить условия, при которых на поверхности частиц апатитового концентрата может образоваться полностью непроницаемая для кислоты пленка сульфата кальция. Толщина такой непроницаемой пленки равна

8—12  $\mu$  (<sup>3</sup>). Частицы апатита с толщиной меньше удвоенной толщины такой пленки, т. е. меньше 20—25  $\mu$ , успевают быстро и почти полностью разложиться до образования непроницаемой пленки. Зерна же апатита с толщиной больше 20—25  $\mu$  не должны разлагаться полностью в условиях максимального торможения.

Между тем было показано, что в процессе производства суперфосфата вся фракция апатита, прошедшая через сито с отверстиями в 100  $\mu$ , даже при неблагоприятных технологических условиях быстро и почти полностью разлагается, несмотря на то, что частицы апатита имеют в поперечнике больше 20—25  $\mu$  (<sup>4</sup>).

Это кажущееся противоречие можно объяснить, если допустить, как указывалось выше, что частицы апатита (меньше 100  $\mu$ ) представляют собой плоские чешуйчатые осколки кристаллов с незначительной толщиной по сравнению с их длиной и шириной. Такие тонкие частицы должны разлагаться быстро. По мере увеличения крупности частиц измельченного апатита отношение их кристаллографических параметров приближается к единице.

В результате электронно-микроскопических исследований установлено, что характерными чертами фосфоритов являются их пористость, мелкокристаллическая структура и наличие частиц сетчато-ячеистого строения. Такое сложное строение, сильно развитая реакционная поверхность фосфоритов и наличие хлопьевидных включений (так же как и присутствие в них карбонатов) объясняют более быстрое и полное их разложение по сравнению с апатитовым концентратом, обладающим меньшей реакционной (удельной) поверхностью, чем фосфориты.

Можно надеяться, что обнаруженные различия в структуре исследованных фосфатов позволят глубже проникнуть в их генезис и помогут объяснить некоторые существенные особенности их поведения в процессе химической переработки (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>5</sup>).

Электронно-микроскопические исследования показали недостаточность принятых в технике методов определения дисперсности и строения поверхности фосфатов, поэтому в настоящее время изучаются новые, более прогрессивные методы определения тонины помола и строения поверхности измельченных фосфатов (<sup>4</sup>).

Настоящая работа, являющаяся первым опытом применения к изучению фосфатов электронно-микроскопического метода в сочетании с другими физическими и химическими методами, показывает перспективность таких исследований при изучении природных фосфатов и продуктов их химической переработки.

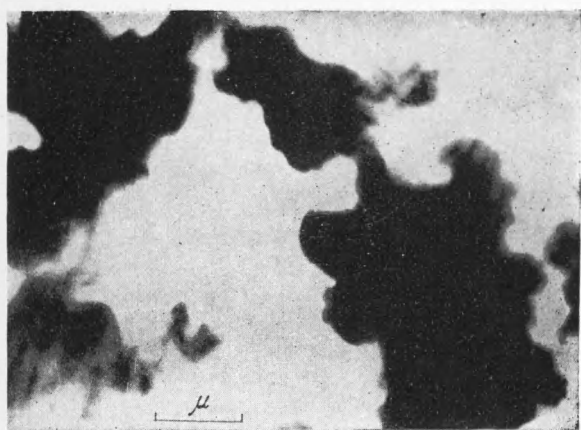
В заключение выражаем благодарность доктору минералогических наук Г. И. Бушинскому за консультацию и ценные указания, А. И. Ечевистой за участие в электронно-микроскопических съемках и Р. Е. Оше-рович за выполнение химических анализов фосфатов.

Научный институт по удобрениям и  
инсектофунгицидам им. Я. В. Самойлова и  
Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
18 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

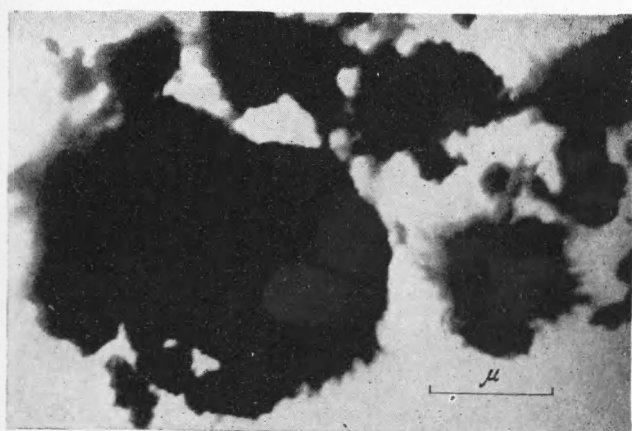
- <sup>1</sup> А. В. Казаков, Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис, 1937. <sup>2</sup> М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус и Б. Б. Евзлина, Сборн. работ НИУИФ № 137, под ред. С. И. Вольфковича, 1937. <sup>3</sup> Е. Б. Бруцкус и М. Л. Чепелевецкий, Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, **20**, (1950). <sup>4</sup> Л. Б. Гриншпан и М. М. Кобрин, Журн. хим. пром., № 3, 65 (1950). <sup>5</sup> Г. И. Бушинский, Бюлл. Моск. об-ва исп. природы, отд. геол., **14** (2) (1936); ДАН, **47**, № 2 (1945).



*a*

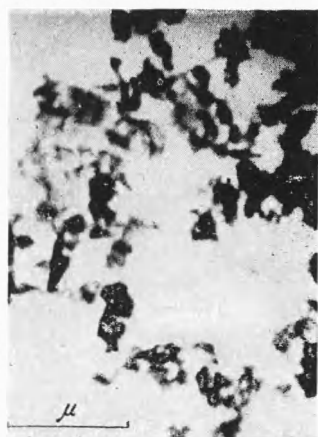


*a*



*б*

Рис. 1



*б*

Рис. 2

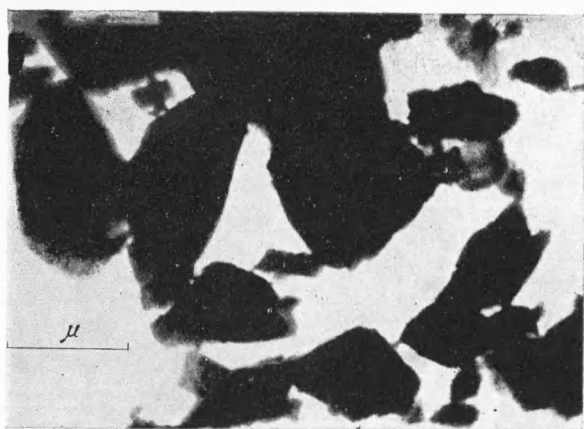


Рис. 3