

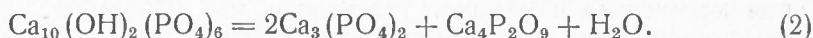
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, В. В. ИЛЛАРИОНОВ и Р. Е. РЕМЕН

**ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМА И АЛЮМОСИЛИКАТОВ  
НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АПАТИТА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

За последние годы в СССР и за границей интенсивно изучается и осваивается процесс гидротермической переработки апатита на фосфорное удобрение, называемый часто процессом обесфторивания фосфатов. Этот процесс, состоящий в основном в обработке природного фосфата водяным паром при 1400—1450°, представляет значительный интерес потому, что для его осуществления не требуется ни кислот, ни щелочей, ни больших количеств электроэнергии, которые необходимы при наиболее распространенных методах производства фосфорных удобрений.

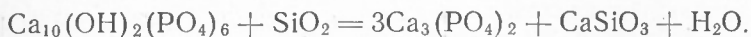
Большинство исследователей этого процесса представляет его состоящим из двух основных реакций:



Как видно из приведенных уравнений, реакция (1) приводит к удалению фтора с одновременным замещением его в кристаллической решетке фторапатита гидроксидом, в результате чего образуется гидроксилapatит. Уравнение (2) отображает термическую диссоциацию гидроксилapatита с распадом его на  $\alpha$ -модификацию трикальцийфосфата и тетракальцийфосфат. Благодаря этому практически нерастворимый в воде и в растворе лимонной кислоты апатит распадается на фосфаты, растворимые в 2% растворе лимонной кислоты, т. е. усваиваемые растениями. Модификация  $\alpha$ -трикальцийфосфата образуется, как показали Э. В. Брицке и Б. К. Веселовский <sup>(1)</sup> и Тромель <sup>(2)</sup>, при температурах, превышающих 1100—1180°. Ниже этих температур лимоннорастворимая  $\alpha$ -модификация трикальцийфосфата переходит в нерастворимую  $\beta$ -модификацию. Тетракальцийфосфат является лимоннорастворимым соединением.

Обычно гидротермическая переработка апатита осуществляется в присутствии того или иного количества кремнезема, в результате чего процесс протекает более интенсивно. В зарубежной литературе <sup>(3, 4)</sup> указывается, что в производственных условиях к фосфоритам добавляли от 20—25 до 45% кремнезема.

В присутствии кремнезема не имеет места образование тетракальцийфосфата. Вторая стадия в этом случае, при условном расчете на образование метасиликата кальция, может быть выражена уравнением:



По мнению некоторых исследователей <sup>(5)</sup>, при наличии  $\text{SiO}_2$  образуются силикофосфаты кальция:  $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  и  $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Однако сопоставление с диаграммами состояний систем  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  <sup>(2, 6, 7)</sup> приводит к заключению, что в действительности указанные силикофосфаты и трикальцийфосфат не образуются.

В этом случае получается лимоннорастворимая фаза переменного состава  $(\text{CaO})_n(\text{P}_2\text{O}_5)_m(\text{SiO}_2)_p$ , изоморфная  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с максимальным содержанием  $\text{SiO}_2$  от 4,5 до 5 мол. % (по лучу от  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  к  $\text{SiO}_2$ ).

Образование фазы переменного состава с пониженным термодинамическим потенциалом по сравнению с чистым  $\alpha$ -трикальцийфосфатом обуславливает положительное влияние кремнезема. Ввиду этого можно представить себе, что даже очень малое количество кремнезема будет облегчать процесс, даже в том случае, если его ввести в виде фазы переменного состава, благодаря способности структурных элементов кристаллической решетки к миграции и связанному с этим расширению зоны возникающей фазы переменного состава.

С технологической точки зрения, в связи с уносом части кремнезема в виде  $\text{SiF}_4$  за счет последующего взаимодействия  $\text{SiO}_2$  с  $\text{HF}$  и недостаточно тонким и равномерным распределением, количество кремнезема в шихте должно быть достаточно значительным.

С целью исследования роли малых количеств кремнезема нами были проведены опыты с синтетическими химически чистыми препаратами. Фторапатит был приготовлен по Шодрону и Валлае <sup>(8)</sup>, а гидроксилапатит по рецептуре, примененной Н. Н. Постниковым. Полученные образцы были подвергнуты рентгенографическому и химическому анализу.

Опыты проводились в интервале температур 1200—1400° через каждые 50° в трубчатой электропечи сопротивления с платиновым обогревом; в печь вставлялась фарфоровая лодочка с материалом. Концентрация водяного пара поддерживалась на желаемом уровне путем пропускания воздуха, насыщенного паром при заданной температуре.

Опыты по обесфториванию фторапатита прокаливанием в течение 1 часа в токе сухого воздуха и в присутствии водяного пара с добавлением кремнезема и без него установили, что обесфторивание фосфата кремнеземом и превращение его в лимоннорастворимую форму протекает по иному механизму, чем при воздействии водяного пара. В этом случае фторапатит непосредственно превращается в кремнеземсодержащую фазу, изоморфную  $\alpha$ -трикальцийфосфату. Количество лимоннорастворимого фосфата при этом прямо пропорционально степени обесфторивания, в от-

Таблица 1

Результаты опытов обесфторивания синтетического фторапатита водяным паром и без него (продолжительность опыта 1 час)

| Добавка<br>$\text{SiO}_2$ в % | Без водяного пара                     |      |                             |                                                                                                   | С водяным паром                       |      |                             |                                                                                                   |
|-------------------------------|---------------------------------------|------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                               | Содержание в %                        |      | Степень<br>обесфтор.<br>в % | $\text{P}_2\text{O}_5$ лим.<br>раств.<br>$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}{\text{в } \%}$ | Содержание в %                        |      | Степень<br>обесфтор.<br>в % | $\text{P}_2\text{O}_5$ лим.<br>раств.<br>$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}{\text{в } \%}$ |
|                               | $\text{P}_2\text{O}_5$ лим.<br>раств. | F    |                             |                                                                                                   | $\text{P}_2\text{O}_5$ лим.<br>раств. | F    |                             |                                                                                                   |
| 1300°                         |                                       |      |                             |                                                                                                   |                                       |      |                             |                                                                                                   |
| Без                           | 3,07                                  | 3,17 | 10,6                        | 7,7                                                                                               | 6,97                                  | 2,37 | 28,4                        | 14,9                                                                                              |
| 5                             | 3,98                                  | 2,97 | 12,0                        | 10,5                                                                                              | 12,90                                 | 1,97 | 41,5                        | 34,0                                                                                              |
| 10                            | 5,20                                  | 2,73 | 14,6                        | 14,4                                                                                              | 12,10                                 | 1,69 | 47,2                        | 33,6                                                                                              |
| 1350°                         |                                       |      |                             |                                                                                                   |                                       |      |                             |                                                                                                   |
| Без                           | 5,25                                  | 2,93 | 17,5                        | 13,2                                                                                              | 8,96                                  | 2,07 | 37,5                        | 22,6                                                                                              |
| 5                             | 5,49                                  | 2,80 | 17,0                        | 14,4                                                                                              | 24,70                                 | 0,63 | 81,3                        | 65,5                                                                                              |
| 10                            | 5,56                                  | 2,58 | 19,4                        | 15,5                                                                                              | 23,10                                 | 0,59 | 81,6                        | 64,3                                                                                              |
| 1400°                         |                                       |      |                             |                                                                                                   |                                       |      |                             |                                                                                                   |
| Без                           | 5,87                                  | 2,72 | 23,4                        | 14,7                                                                                              | 13,14                                 | 1,64 | 50,5                        | 32,8                                                                                              |
| 5                             | 7,82                                  | 2,20 | 34,6                        | 20,8                                                                                              | 33,30                                 | 0,27 | 92,1                        | 88,0                                                                                              |
| 10                            | 11,90                                 | 2,01 | 37,2                        | 33,2                                                                                              | 31,20                                 | 0,30 | 94,0                        | 86,9                                                                                              |

личие от обесфторивания водяным паром без кремнезема, где содержание лимоннорастворимой  $P_2O_5$  резко отстает от степени удаления фтора. Это дало некоторым авторам основание утверждать <sup>(9)</sup>, что связи двух атомов фтора в молекуле фторапатита неравноценны. В действительности это обуславливается, однако, промежуточным образованием гидро-кислфторапатита.

Результаты опытов, полученные нами в разных условиях, приведены в табл. 1, из которой видно, что наибольшая степень перехода  $P_2O_5$  в лимоннорастворимую форму достигается при температуре  $1400^\circ$  в присутствии  $SiO_2$  и водяного пара; при этом достигалась и наибольшая степень обесфторивания апатита.

В табл. 2 приведены данные по обесфториванию фторапатита водяным паром при различных количествах добавленного кремнезема — от 0,1 до 10%. Полученные результаты согласуются с высказанным нами предположением о возможном эффекте малых добавок кремнезема. Это подтверждается и опытом, в котором к исходному фторапатиту было добавлено 5%  $\alpha$ -фазы переменного состава с содержанием 5% связанного кремнезема. В этом случае степень обесфторивания составляла 83,9%, а отношение  $P_2O_5$  лим. раств. к  $P_2O_5$  общ. равнялось 74,8%.

Следовательно, для эффективного воздействия на процесс обесфторивания нет необходимости вводить кремнезем в чистом виде. Действительно, опыты, проведенные с синтетическими алюмосиликатами, а также с глинами, каолином и нефелином, показали заметный эффект, который может быть отнесен за счет действия кремнезема. Глинозем в наших опытах не оказывал существенного влияния на процесс обесфторивания, в отличие от наблюдаемого Илмором и сотр. <sup>(10)</sup> эффекта при высоких температурах в расплаве, что объяснено ими как результат снижения вязкости, способствующий увеличению скорости диффузии фтор-иона к поверхности раздела фаз.

В табл. 3 приведена часть полученных нами данных по обесфториванию синтетического фторапатита при  $1400^\circ$  с добавками кремнезема, глинозема, нефелина и фарфора.

Интерес представляет нефелин, содержащийся в качестве примеси в природной апатитовой руде и в концентрате ее обогащения, однако пониженная температура плавления шихт, содержащих нефелин, делает

Таблица 2

Результаты опытов обесфторивания синтетического фторапатита, смешанного с различными количествами  $SiO_2$ , водяным паром при  $1400^\circ$

| Добавка $SiO_2$ в % | Содержание в % |                      |            |               | Степень обесфторивания в % | $P_2O_5$ лим. раств. $P_2O_5$ общ. в % |
|---------------------|----------------|----------------------|------------|---------------|----------------------------|----------------------------------------|
|                     | $P_2O_5$ общ.  | $P_2O_5$ лим. раств. | F до опыта | F после опыта |                            |                                        |
| Без                 | 39,96          | 9,58                 | 3,55       | 1,92          | 45,8                       | 24,0                                   |
| 0,10                | 39,90          | 22,3                 | 3,54       | 0,67          | 81,1                       | 55,8                                   |
| 0,25                | 39,86          | 26,2                 | 3,54       | 0,59          | 83,3                       | 65,6                                   |
| 0,50                | 39,76          | 29,5                 | 3,53       | 0,57          | 83,9                       | 74,0                                   |
| 1,00                | 39,56          | 29,7                 | 3,51       | 0,45          | 87,2                       | 75,1                                   |
| 2,00                | 39,16          | 30,2                 | 3,48       | 0,39          | 88,2                       | 77,9                                   |
| 5,00                | 37,96          | 33,3                 | 3,37       | 0,27          | 92,1                       | 88,0                                   |
| 10,00               | 35,96          | 31,2                 | 3,20       | 0,30          | 94,0                       | 87,0                                   |

Таблица 3

Результаты опытов обесфторивания синтетич. фторапатита водяным паром в присутствии различных добавок при температуре  $1400^\circ$

| Добавленное вещество | Добавка в % | Содержание F в % |             | Степень обесфторивания в % |
|----------------------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|
|                      |             | до опыта         | после опыта |                            |
| Без добавки          | —           | 3,55             | 1,92        | 45,8                       |
| $SiO_2$ . . .        | 1           | 3,51             | 0,45        | 87,2                       |
| $Al_2O_3$ . . .      | 1           | 3,51             | 1,63        | 53,8                       |
| $SiO_2$ . . .        | 2           | 3,47             | 0,39        | 88,2                       |
| Нефелин . .          | 2           | 3,47             | 0,40        | 88,5                       |
|                      | 4           | 3,42             | 0,20        | 94,1                       |
| $SiO_2$ . . .        | 5           | 3,38             | 0,39        | 88,8                       |
| Каолин . . .         | 5           | 3,38             | 0,30        | 89,6                       |
| Фарфор . . .         | 5           | 3,38             | 0,55        | 83,7                       |

полученных нами данных по обесфториванию синтетического фторапатита при  $1400^\circ$  с добавками кремнезема, глинозема, нефелина и фарфора.

Интерес представляет нефелин, содержащийся в качестве примеси в природной апатитовой руде и в концентрате ее обогащения, однако пониженная температура плавления шихт, содержащих нефелин, делает

применение кремнезема в виде песка (сверх содержания нефелина в апатитовом концентрате) в определенных условиях более удобным.

Приведенные в таблицах показатели обесфторивания и превращения фосфата в лимоннорастворимую форму при переходе к непрерывному процессу в большом масштабе и при дальнейшем повышении температуры на несколько десятков градусов должны еще повыситься.

Таким образом, небольшие количества кремнезема и силикатов, снижая термодинамический потенциал фазы переменного состава, играют в данном процессе роль минерализаторов и способны оказывать сильное влияние на переход фосфата в лимоннорастворимую форму. Наши опыты показали также, что ионы  $\text{SiO}_3$ , включенные в кристаллическую решетку  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ее значительно стабилизируют. Наличие  $\text{SiO}_2$  влияет и на стадию обесфторивания апатита в отсутствие водяного пара, но значительно более слабо, чем последний. Наши опыты показали возможность получения в результате гидротермической обработки хибинского апатитового концентрата в смеси с 2% песка высокопроцентного фосфорного удобрения или кормового продукта для животноводства с содержанием около 34—36% лимоннорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$  и менее 0,1% F.

В работе принимали участие Е. И. Петрова, А. Ю. Кизас и В. В. Хитрова.

Научный институт  
по удобрениям и инсектофунгицидам  
им. Я. В. Самойлова

Поступило  
28 V 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. В. Брицке, Б. К. Веселовский, Изв. АН СССР, ОН, № 4 (1937).  
<sup>2</sup> H. Trömel, Stahl u. Eisen, 1943. <sup>3</sup> T. P. Hignett, T. N. Hubbuch, Ind. Eng. Chem., 38, 1208 (1946). <sup>4</sup> W. Whitney, C. A. Hollingsworth, *ibid.*, 41, 1325 (1949). <sup>5</sup> D. Reynolds, K. Jacob et al., *ibid.*, 27, 87 (1935). <sup>6</sup> H. Trömel, H. Hankort, W. Hotop, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem., 256, No. 4—5 (1948).  
<sup>7</sup> B. L. Barette, W. J. McCaughey, Am. Min., 27, No. 10, 680 (1942).  
<sup>8</sup> G. Chaudron, R. Wallaeys, Réactions dans l'état solide, 1948. <sup>10</sup> H. Marshall, D. Reynolds, et al., Ind. Eng. Chem., 27, 205 (1935). <sup>11</sup> K. L. Elmore, E. O. Huffman, W. W. Wolf, *ibid.*, 34, 40 (1942).