

УДК 622.78: 631.85

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ФОСФАТНО-СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ НА
ФОРМИРОВАНИЕ ВЫБРОСОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

Канд. хим. наук А.М. Казова

А.С. Нуркеев

Доктор техн. наук В.Н. Уманец

Изучены термохимические превращения в системе $Ca_{10}(PO_4)_6 - SiO_2 - CaMg(CO_3)_2$ при 800 °С, на которой базируется процесс обжига фосфорита при термоподготовке сырья к электротермической плавке с получением элементарного фосфора. Выявлен фазовый состав продуктов обжига.

Термические процессы (обжиг, спекание), составляющие основу различных технологий переработки природного и техногенного сырья, можно рассматривать как пример плохо организованной системы [6]. Взаимодействие в многокомпонентных системах при нагревании способствуют образованию выбросов, загрязняющих компоненты окружающей среды (атмосферы, гидросферы, литосферы). Термические превращения характеризуются весьма сложным взаимодействием в гетерогенных системах, как в исходном минеральном сырье, так и промежуточных продуктах и отходах. В литературе недостаточно данных по термическим превращениям минералов фосфоритов, фосфатно-силикатных, карбонатно-силикатных систем при переработке фосфоритов, шлаков, феррофосфора. Изменение свойств минералов как природного, так и техногенного сырья в процессе нагревания, а также поведение их будут определять свойства конечных химических продуктов [2]. Изучение взаимодействия компонентов сложных твердофазных смесей на основе методов моделирования и построения полных диаграмм «состав-свойство» необходимо для выявления закономерностей влияния состава смеси на свойства полученного материала, состояние биосферы [3]. В процессе термохимических превращений в атмосферу выделяются летучие вещества (щелочные металлы, органические примеси), соединения фтора, серы, углерода и др. [3].

В научной литературе недостаточно сведений по исследованию гетерогенного взаимодействия в многокомпонентных системах, содержащих си-

ликаты, карбонаты, фосфаты и другие компоненты. В основном подобные системы рассмотрены с точки зрения процессов, протекающих в расплавах.

Диаграмма $CaO - SiO_2 - P_2O_5$ рассмотрена в работах [4,8] с точки зрения обесфторивания фосфоритов при получении обесфторенных фосфатов. В трудах М.Е. Позина и др. указанная диаграмма изучена в области $CaO - SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$ в равновесных условиях для процесса обесфторивания по способу плавления, когда в шихту вводят от 20 до 25 % диоксида кремния (кремнезема). На фазовой диаграмме выявлены области образования первичного выделившегося α -трикальцийфосфата и стекловидной массы, состоящей из твердого раствора SiO_2 и кальциевого силиката $CaO \cdot SiO_2$. При большом содержании диоксида кремния (45...50 %) второй главный фазовый компонент представлен кристаболитом. Изучена диаграмма $CaO - SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$ по линии 35 % $P_2O_5 \cdot SiO_2$. Выявлены области обесфторивания в интервале 1100...1800 °С. До 1300 °С и ниже выделяются две фазы – силикокарнотит и тетракальций фосфат $4CaO \cdot P_2O_5$, при этом главным компонентом является силикокарнотит. В указанных работах изучены диаграммы состояния в незначительной области твердофазного взаимодействия 1100...1200 °С. Не обнаружено данных для неравновесного состояния при изучении твердофазного гетерогенного взаимодействия с участием флюидов.

В работе [7] рассмотрены в основном оксидные силикатные системы. Имеются данные по процессам, протекающим в низкотемпературной области, т.е. в твердых фазах. Авторы [4, 7] отмечают, что в твердофазных условиях часто образуются метастабильные соединения и на равновесной диаграмме не фигурируют. Для таких систем нередко рассматривают две диаграммы состояния: стабильную (равновесную) и метастабильную. По метастабильным фазам приводятся имеющие существенное значение сведения об условиях синтеза соответствующих соединений.

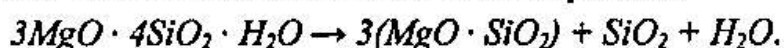
В интервале температур 500...1000 °С; 400...1600 °С; 500...1200 °С изучены диаграммы состояния систем $Na_2O - P_2O_5$, $K_2O - P_2O_5$, $NaPO_3 - Na_4P_2O_7$, $Na_2O \cdot P_2O_5 - 3Na_2O \cdot P_2O_5$, $K_2P_2O_7 - KPO_3$ [5]. Система $MgO - P_2O_5$ в концентрационной области 0...78 мас.% P_2O_5 изучена методом термографии Д. Бероком. В температурном интервале 900...1400 °С обнаружено три соединения $3MgO \cdot P_2O_5$, $2MgO \cdot P_2O_5$ и $MgO \cdot P_2O_5$ плавящихся без разложения соответственно при 1357, 1382 и 1165 °С. Изучены физико-химические свойства $3MgO \cdot P_2O_5$, $2MgO \cdot P_2O_5$, $MgO \cdot P_2O_5$. Авторы [5-7] изучили свойства пирофосфата магния.

В системе $CaO \cdot P_2O_5$, входящей в сложные многокомпонентные силико-фосфатные системы, выявлена значительная сложность фазовых соотношений и наличие твердых растворов [5]. Область кристаллизации метафосфата кальция и тремолита рассмотрена в диапазоне 28...36 % CaO при 950...990 °С [5]. Описана фаза переменного состава – тремолит, кристаллизующийся в интервале концентраций от 32 до 37 мас.% CaO . Температурные пределы его устойчивости лежат между 985 °С (выше которой она плавится инконгруентно) и 915 °С, ниже которой она является метастабильной.

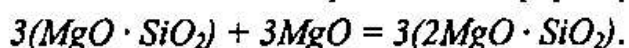
В последнее время находит рассмотрение планирование эксперимента при построении диаграмм состояния систем с использованием геометрических методов [5, 9]. Применен метод симплексных решеток для получения диаграммы состав-свойство в сложной асбоцементной смеси, что имеет большое прикладное значение (область оптимальных выходных параметров: прочности, вязкости и др.). Кроме того, этот подход позволил авторам систематизировать, определить хорошо интерпретируемые функциональные связи в сложном технологическом процессе.

В работе [9] диаграмма состав-свойство построена с помощью планов Дрепера-Лоуренса. Получен ряд диаграмм состав-свойство для различных X_1, X_2, X_3 , на которых выделены области оптимальных составов связок, показанных в виде заштрихованных участков. Это подтверждает мнение [7], что применение планов Шеффе для построения диаграмм состав-свойство возможно.

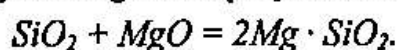
Имеются данные по оксидным системам, содержащим оксиды кальция, магния, кремния – компонентов, входящих в состав фосфоритовых руд. Показаны стадии минералообразования в бинарной системе $MgO - SiO_2$, тройной системе $CaO - MgO - SiO_2$ [4]. В бинарной системе $CaO - MgO$ выявлена последовательность твердофазных реакций в интервале 1100...1300 °С с получением форстерита в несколько стадий в конечном продукте. В сырьевой смеси из беложгущегося талька, оксида магния и магнезита протекают термохимические превращения: при обжиге талька образуется метасиликат магния и диоксид кремния:



Свежеобразовавшийся метасиликат магния вступает во взаимодействие с оксидом магния с образованием форстерита:



Освободившийся при разложении талька SiO_2 параллельно взаимодействует с MgO и образует дополнительное количество форстерита:



Суммарная реакция:



Форстерит также образуется при обжиге серпентинитов и дунитов. Подобные взаимодействия представляют интерес с точки зрения исследования термических превращений и взаимодействия силикатсодержащих природных минералов фосфоритов.

В работе [2] рассмотрена графическая зависимость $CaO/P_2O_5 = f(CO_2/P_2O_5)$ для различных типов фосфоритов: микрозернистых (и метаморфизованных), ракушечных, желваковых. Расчет формул природных фосфатов показал области, в которых существуют природные фосфаты (фторкарбонатапатиты) с различным соотношением CO_2/P_2O_5 [2]. Автор [2] рассматривает вещественный состав желваковых фосфоритов внутри концентрационного треугольника фосфат-кварц-глаукоцит и минеральный состав каратауских руд в виде трехкомпонентной диаграммы фосфат-карбонаты (60 %) - прочие (40 %). Первая диаграмма позволяет определить области существования литологических разновидностей. На второй диаграмме нанесен минеральный состав 160 проб Каратауских фосфоритов, полученный из расчета состава опубликованных химических анализов. Минеральный состав на диаграмме рассмотрен с точки зрения обогащенности фосфоритов. В данной работе диаграммный анализ применен в области технологической минералогии при обогащении фосфоритовых руд. Высказано мнение, что область минерального состава руд, пригодных для термохимической обработки отвечает тем рудам, в которых не более половины нефосфатного материала составляют доломит и кальцит, т.е. область с содержанием фосфата 60...70 %, карбонатов 18...20 %.

Изучено взаимодействие в силикатно-фосфатно-карбонатных системах, поскольку в процессе формирования выбросов, шлака, шламов в производстве элементарного фосфора протекают неравновесные взаимодействия между минералами фосфорита [3].

Методом симплекс-решетчатого планирования изучено взаимодействие в системе из природных минералов фосфоритов $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - SiO_2 - CaMg(CO_3)_2$ (изотермический разрез 800 °C) по дефторированию.

При этих условиях фтор не удаляется из кристаллической решетки фторапатита. Обнаружено образование фосфосиликата типа бритолита.

Построение диаграмм состав-свойство многокомпонентных систем связано с большим объемом экспериментальных работ [7]. Подобные системы возможно изучить методом симплексных решеток: состав q -мерной системы задается $(q-1)$ - мерным симплексом [1, 9], и функция, описывающая влияние состава на свойство системы, может быть выражена полиномом некоторой степени от значений независимых переменных X_1, X_2, \dots, X_n , где X_n – количество n -го компонента в смеси. Принята нормированность суммы независимых переменных $\sum X_n = 1$. В рассматриваемой системе изучаемый параметр (степень обесфторивания) зависит от состава смеси, но не от ее количества. Составлена матрица планирования, в которой независимые переменные X_1, X_2, \dots, X_n представляют собой содержание компонентов системы. Для изучаемой 3-х компонентной системы находили модель четвертой степени по программе для ЭВМ. Адекватность модели проверяли в контрольных точках с использованием t -критерия [9]. В результате выполнения экспериментов получены значения степени обесфторивания с шагом 5 % для изотермического разреза 800 °С. В данной системе выходной параметр – степень обесфторивания изменяется в зависимости от соотношения компонентов (минералов) системы. Общая тенденция очевидна: во «фторпатитовом угле» наиболее высокая степень удаления фтора из системы, так как в области, где превалирует кварц и доломит содержание фтора ниже. Получены линии равных уровней (изолинии) по обесфториванию. Выявлена закономерность снижения изучаемого параметра с увеличением содержания кварца и доломита. Наиболее высокая степень обнаружена при соотношении $X_1:X_2:X_3 = 80:10:10$ (процентное). Это можно объяснить взаимодействием в системе между компонентами. По-видимому, присутствие в виде включений силикатсодержащих минералов-слюд способствует тому, что на границе контакта фторпатита с кварцем образуются фосфосиликаты переменного состава. Методом ионных формул и на основании рационального химического анализа нами определен фазовый состав системы при различных соотношениях компонентов (табл.).

В результате взаимодействия фтор частично летит. На основании идентификации продуктов термохимической обработки смеси выявлено, что фтор может связываться в устойчивые соединения – куспидин, силикофосфат, содержащий в анионной части фтор-ион.

С увеличением содержания кварца и доломита (табл., проба 3), основные фазы представлены фторпатитом исходного состава, кварцем,

оксидом магния, незначительное силикатообразование – на границе контакта кварца и доломита.

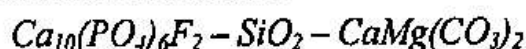
Таблица

Взаимодействие в области I изучаемой системы

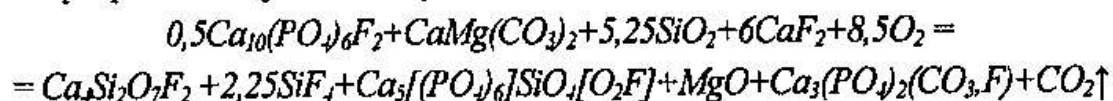
№ пп	Содержание, %			Твердые фазы
	X_1	X_2	X_3	
1	80	10	10	$Ca_4Si_2O_7F_2$, $Ca_3[(PO_4)_2(SiO_4)O_2F]$; MgO , CaO , SiO_2
2	85	10	5	$Ca_3[(PO_4)_2(CO_3,F)]$; $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_3[(PO_4)_2(SiO_4)O_2F]$; MgO , CaO
3	30	40	30	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; SiO_2 ; CaO , MgO , $Mg[SiO_4]$; $CaSiO_2$

Примечание: $X_1 - Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; $X_2 - SiO_2$; $X_3 - CaMg(CO_3)_2$.

На основании и анализа взаимодействия в системе



обесфторивание протекает при 800 °С по схеме:



Таким образом, при 800...1000 °С в процессе термохимического взаимодействия в фосфатно-силикатно-карбонатных системах образуются газовые фазы, содержащие в основном фторсодержащие соединения (HF , SiF_4), диоксид углерода (CO_2), пары воды и др. Выявление масштабов воздействия загрязнений на природу необходимо для предотвращения превышения ее восстановительного потенциала [1, 5].

На основе расчета материального баланса процесса обжига выявлен состав выбросов в атмосферу: пыль – 20,7 %; CO_2 – 54,3 %; SiF_4 – 0,66 %; $NaOH$ – 0,37 %; KOH – 0,24 %; SO_2 – 1,74 %; H_2O – 22,5 %.

Из приведенных данных видно, что наибольший вклад в загрязнение окружающей среды вносит диоксид углерода, пыль, диоксид серы. Для очистки выбросов предусматривается разработка схемы, включающей сухую и мокрую очистку выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арустамов Э.А., Левакова И.В., Баркалова Н.В. Экологические основы природопользования. М.: Дашков и К. 2001.-236с.

2. Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритов. М.: Недра. 1983. 199с.
3. Казова А.М., Джусипбеков У.Ж., Бержанов Д.С., Ажибаев Т.Р. Физико-химические и технологические основы получения термических фосфатов. Алматы. 1996.-151с.
4. Казова А.М., Толеген М.Т., Жубатов Ж.К. Взаимодействие в фосфатно-карбонатно-силикатных системах при 1000 и 1500 °С. | Вестник КазГУ им. аль-Фараби. 1999. №4 (16). - С.76 - 79.
5. Мазур И.И., Молдаванов О.И., Шишов В.Н. Инженерная экология. Т.1. М.: ВШ. 1996. - 632с.
6. Налимов В.В. Влияние математической статистики на методологию научных исследований // Заводская лаборатория. 1990. №10. С. 1220-1226.
7. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.Г. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Наука. - 1969.- 822с.
8. Унанянц Т.П. Получение термических фосфатов. | Бюл. техн. экономической информации АН СССР. №6(89). - 1988. - С.47-49.
9. Чеботников В.М., Чемлева Т.А., Рохвагер А.Е. Построение диаграмм состав-свойство с помощью планов Дрепера-Лоуренса // Заводская лаборатория. 1970. - №7. - С.892 - 894.

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

**ФОСФАТТЫ-СИЛИКАТТЫ-КАРБОНАТТЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ
ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ӘРЕКЕТТЕСУІНІҢ АУАҒА ТАСТАНДЫЛАР
ПАЙДА БАЛУЫНА ӘСЕРІ**

Хим. ғылымд. канд.	А.М. Қазова
	А.С. Нуркеев
Техн. ғылымд. докторы	В.Н. Уманец

Элементтік фосфор электротермиялық әдіспен алғандағы негізіндегі $Ca_{10}(PO_4)_6 - SiO_2 - CaMg(CO_3)_2$ жүйедегі 800 °С – тағы әрекеттесуінің ауаға тастандылар пайда болуына әсері анықталған. Күйдіргендегі пайда болатын фазалар құрамы зерттелген.