

54
А-90

С.И.И.

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

В.К. Э С И К

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИГАЛИТА И ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ
(070 - НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

АЛМА-АТА — 1968 г.

14

54,6
A90

СК

Работа выполнена в лаборатории минеральных удобрений
Института химических наук Академии наук КазССР.

Научные руководители: академик АН КазССР, доктор
технических наук, профессор
А.Б.Бектуров,
кандидат технических наук
В.В.Тихонов

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор О.А.Сонгина,
кандидат химических наук,
доцент Л.А.Кадушкина

Направлена на отзыв в Казахский государственный уни-
верситет им.С.М.Кирова (химический факультет).

Автореферат разослан "21" февраля 1968 г.

Защита диссертации состоится "6" февраля 1968 г.
на заседании Ученого Совета Института химических наук
АН КазССР, г.Алма-Ата, 2, Крестина, 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ин-
ститута химических наук АН КазССР.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

(О.А.Кушников)

- 3 -

Одним из важных требований, предъявляемых к производ-
ству минеральных удобрений, является выдук их в концентри-
рованном виде. Необходимость повышения концентрации пита-
тельных веществ прежде всего относится к фосфорным удобре-
ниям, поскольку до сих пор основная доля их выработки при-
ходится на простой суперфосфат, содержащий не более 15-20%
усвояемой патиоксида фосфора. Известно, что для получения
удобрений с высоким содержанием фосфора, в частности двой-
ного суперфосфата, необходимо применение концентрированной
фосфорной кислоты, которая должна иметь не менее 45% P_2O_5 .
Получение такой кислоты в настоящее время базируется у нас
в основном на электротермическом методе возгонки элементар-
ного фосфора, который еще сравнительно дорог и не развит
настолько, чтобы найти широкое применение в производстве
минеральных удобрений.

Другой путь получения фосфорной кислоты высоких кон-
центраций - экстракция серной кислотой с последующим упариванием - применяется в нашей стране также пока в отно-
сительно небольшом масштабе. Тем не менее экстракционный спо-
соб заслуживает большого внимания, в связи с более низкой
стоимостью и простотой технологии по сравнению с электро-
термическим. Важным фактором развития экстракционного мето-
да является также необходимость использования дешевой сер-
ной кислоты, которая может быть получена при утилизации се-
росодержащих газов предариятий цветной металлургии и других
производств.

Однако следует указать, что получение концентрирован-
ной фосфорной кислоты путем экстракции также сопряжено со
значительными трудностями. При упаривании разбавленной кис-
лоты необходимо применение специальных кислотоупорных мате-
риалов. Не всегда удается также достигнуть нужного содержа-
ния P_2O_5 из-за влияния присутствующих примесей. Так, экс-
тракционная кислота из фосфоритов Каратау в производствен-
ных условиях получается с содержанием 20-22% P_2O_5 и в даль-
нейшем может быть упарена до концентрации не выше 35-37%
 P_2O_5 , вследствие значительного содержания соединений маг-

ния, фтора, полудторных окислов и др.

Поэтому для получения концентрированных удобрений из экстракционной кислоты, загрязненной примесями, необходимо применение таких методов, в которых отпадают стадии ее очистки и упаривания.

Выпускаемые в настоящее время в Советском Союзе фосфорные удобрения являются солями ортофосфорной кислоты. Наши исследования были направлены на получение концентрированных удобрений в форме конденсированных фосфатов, называемых обычно "метафосфатами". Конденсированные фосфаты представляют собой полимерные соединения, располагающиеся по содержанию фосфора между ортофосфатами и фосфорным ангидридом. Наряду с высоким содержанием фосфора, метафосфаты хорошо растворяются в растворах нитрата аммония, что указывает на большую ценность их в качестве удобрений.

Исследования конденсированных фосфатов были начаты еще в начале прошлого столетия и литература, посвященная этому вопросу, довольно обширна. Однако только в течение последних десятилетий, в связи с усовершенствованным аналитическим методом разделения полимеров и разработкой метода хроматографии на бумаге, были определены основные виды конденсированных фосфатов и проведена их систематика. Последние работы Тило, И.Грунц, Х.Грунц, Ван-Везера, Хилла, Булле, Морен, Игуара и др. направлены на изучение процессов конденсации моноортофосфатов, строения и свойств промежуточных и конечных продуктов. Э.В.Бридне, Кертис, Копсон, Фриер, Мак-Интайр, С.И.Вольфович, Бобровницкий, Берак и др. исследовали ряд вопросов, связанных с технологией конденсированных фосфатов.

Основной задачей наших исследований явилось изучение возможности получения метафосфатов с применением в качестве сырья сложной сульфатной соли - полигалита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), месторождения которого имеются в Казахской ССР, фосфорита Каратау и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты из тех же фосфоритов.

Сведения по взаимодействию сульфатов с фосфорной кисло-

той к получению метафосфатов сложного состава в доступной нам литературе найдено не было. Поэтому изучение поставленных вопросов представляет интерес как с теоретической, так и практической стороны.

Результаты проведенных исследований изложены в шести главах, включающих литературный обзор, характеристику применяемого сырья и методику экспериментов, изучение взаимодействия сульфатов и полигалита с фосфорной кислотой, получение метафосфата кальция из фосфоритов Каратау, физико-химические основы получения удобрений типа метафосфата кальция и проведение этого процесса в укрупненно-лабораторной и полувзводском масштабах.

В лабораторных опытах в качестве исходных веществ применялись следующие материалы:

1. Химически чистые обезвоженные сульфаты калия, магния и кальция.
2. Полигалит Жилинского месторождения (Актыбильская обл.) состава (основные компоненты): K_2O - 15,97%, CaO - 18,92%, MgO - 7,39%, SO_3 - 50,80%, Cl - 1,56%, нерастворимый остаток - 0,27%.
3. Фосфорит Каратау содержащий: P_2O_5 - 26,04%, CaO - 43,72%, MgO - 2,84%, R_2O_3 - 2,16%, F - 2,74%, нерастворимый остаток - 14,10%, потери при прокаливании - 8,61%.
4. Чистая фосфорная кислота с содержанием около 20% P_2O_5 .
5. Экстракционная фосфорная кислота из фосфоритов Каратау, полученная на Джамбулском суперфосфатном заводе, элементного состава: P_2O_5 - 18,83%, MgO - 1,50%, SO_3 - 4,46%, R_2O_3 - 1,06%, F - 1,22%, CaO - 0,14%, SiO_2 - 0,42%.

Методика проведения опытов сводилась к следующему. Расчетное количество солей или минералов смешивалось с фосфорной кислотой. При этом, в зависимости от концентрации фосфорной кислоты, получалась пульпа с различными соотношениями H_2O , которая подвергалась термической обработке при заданных температурах.

При химическом анализе образующихся продуктов во всех

случаях конденсированные формы фосфатов переводились в орто-форму путем проведения гидролиза в присутствии азотной кислоты.

Исследования были начаты с изучения взаимодействия фосфорной кислоты с отдельными сульфатами, входящими в состав полигалита, с целью установления свойств получаемых продуктов и влияния их взаимного присутствия. Соотношение реагирующих веществ было принято стехиометрическое для образования метафосфатов. При этом изучались влияние температуры на процесс образования метафосфатов и растворимость их в минеральных кислотах (конц. HCl), в растворе цитрата аммония и в воде.

Предварительными экспериментами было установлено, что до 500° реакция сульфатов с фосфорной кислотой протекает очень медленно. Поэтому в дальнейшем опыты проводились при более высоких температурах.

Смеси сульфата калия с фосфорной кислотой нагревались в интервале 500-1100° в течение 30 минут. В этих условиях наблюдалось образование плавящихся продуктов, застывавших в виде прозрачного стекловидного вещества, почти полностью растворимого в воде. Химическим анализом установлено, что все плавы содержат некоторое количество сульфатной серы. Так, в продуктах, полученных при 600°, содержание SO₃ достигает 15,5%, а при 1000° до 3,5%. Это свидетельствует о том, что сульфат калия вступает в реакцию медленно. Охлажденные плавы имеют кислую реакцию и обладают значительной гигроскопичностью. Начиная с 700° продукты переходят в рвантеноморфное состояние.

ИК-спектроскопическими исследованиями было установлено, что соединения, образовавшиеся при 600-800°, по своему строению отличаются от продуктов дегидратации KН₂РO₄. В интервале указанных температур дегидратация монофосфата калия приводит к образованию практически нерастворимого кристаллического полифосфата (соль Куролла) с температурой плавления около 805°.

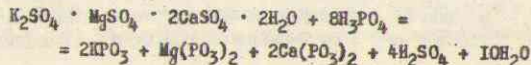
В последующих опытах было изучено взаимодействие с фос-

форной кислотой сульфатов магния и кальция в тех же условиях. Сульфат магния реагирует с фосфорной кислотой более активно. В продуктах, полученных при 700°, уже наблюдается полное отсутствие серы. До наступления плавления (1160°) образующиеся соединения отличаются весьма плохой растворимостью в соляной кислоте и цитрате аммония (от I до 7% P₂O₅). При переходе в плавящее состояние наблюдается практически полная растворимость в цитрате аммония. ИК-спектроскопический анализ показал, что продукты взаимодействия сульфата магния с фосфорной кислотой имеют одинаковое строение с продуктами дегидратации монофосфата магния. До температуры плавления они представляют собой нерастворимый тетраметафосфат магния, переходящий при плавлении и закалке в стеклообразный продукт, который хорошо растворяется в цитрате аммония.

Реакция сульфата кальция с фосфорной кислотой почти полностью проходит при нагревании до 800°. Растворимость продуктов в соляной кислоте и цитрате аммония по мере повышения температуры их получения падает, достигая минимального значения при 700-800° (21-24% P₂O₅). В дальнейшем наблюдается повышение растворимости с полным переходом пятиокиси фосфора в цитратнорастворимую форму при достижении температуры плавления (~ 1000°). По своему строению эти соединения не отличаются от соединений, образующихся при дегидратации монофосфата кальция. Низкая растворимость в интервале температур 500-900° объясняется образованием полимеров в кристаллической форме, в частности β-полифосфата кальция, который после плавления и закалки, будучи в аморфном состоянии, полностью растворим в цитрате аммония.

Далее приводятся результаты исследования взаимодействия полигалита с фосфорной кислотой.

Разложение полигалита фосфорной кислотой при нагревании условно может быть представлено следующим суммарным уравнением:



Изменение состава и растворимости образующихся продуктов, в зависимости от температуры получения, приводится в таблице I.

Таблица I
Влияние температуры на разложение полигалита фосфорной кислотой (продолжительность опытов 20 мин.)

Температура, °C	Содержание, вес. %							
	P ₂ O ₅ : р-ств. в HCl : (d = 1,19)	P ₂ O ₅ : цитрат- : мораств. :	P ₂ O ₅ : водо- : р-ств. :	SO ₃	K ₂ O	MgO	CaO	
500	38,8	36,9	7,5	16,9	8,1	1,1	10,2	
600	55,5	54,7	4,8	2,8	9,9	1,9	12,7	
700	60,0	58,7	4,4	2,4	9,6	3,1	12,9	
800	67,5	61,7	2,8	1,4	9,3	5,2	13,5	
900	67,9	65,6	3,2	0,6	9,3	5,4	13,7	
1000	68,1	65,2	3,6	0,3	9,2	5,4	13,9	
1100	67,5	64,6	3,6	следы	9,2	5,6	14,3	
1200	67,7	66,9	4,3	нет	9,0	5,9	14,1	

Результаты анализа показывают, что нагревание смесей до 700° приводит почти к полному удалению серы и окончании реакций. При этом получаются очень твердые белые спекы с высоким содержанием фосфора в усвоенной форме.

По данным термографического анализа плавление наступает при 790°. Соотношение общего содержания пятиоксида фосфора к сумме окислов металлов в образующихся соединениях соответствует теоретическому значению для метафосфатов. Рентгеноанализом установлено, что до плавления продукт имеет кристаллическую структуру и представляет собой новое соединение, строение которого отличается от отдельных метафосфатов, входящих в его состав. Согласно данным ИК-спектроскопического анализа образца, полученного при 700°, это соединение характеризуется частотами колебаний в областях 700-800 см⁻¹ (ν₂ P-O-P) и 900-1100 см⁻¹ (ν_{ас} P-O-P), что

указывает на его принадлежность к конденсированным фосфатам. Известно, что метафосфаты калия, магния и кальция в кристаллической форме весьма плохо растворяются в цитрате аммония. Сложный метафосфат из полигалита отличается хорошей растворимостью как в кристаллическом, так и аморфном состоянии. Такое изменение свойств может быть вызвано либо остаточным содержанием групп SO₄^{''}, либо взаимным присутствием катионов калия, магния и кальция. Испытания спекания смеси чистых монофосфатов в соотношении, соответствующем содержанию окислов металлов в полигалите, показано, что на изменение растворимости сложных метафосфатов влияет взаимное присутствие катионов, однако не может быть исключено и частичное влияние SO₄^{''}.

В дальнейшем изучалась зависимость взаимодействия полигалита с фосфорной кислотой от продолжительности опытов при постоянных температурах (800-1100°). Было установлено, что при высоких температурах реакция протекает весьма быстро, в частности при 1000° она практически завершается в течение 5 минут.

Несмотря на то, что метафосфат из полигалита имеет хорошую растворимость в цитрате аммония при сравнительно низких температурах его получения, проведение процесса в этих условиях связано с некоторыми затруднениями. Это выражается в том, что наряду с увеличением продолжительности реакций, продукт получается в виде очень твердых спеков. Поэтому был выбран режим плавления при температуре не ниже 1000°, который обеспечивает быстрое протекание процесса с образованием текучих плавлен.

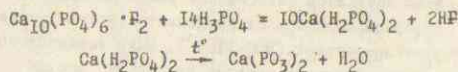
Изучение состава газообразных продуктов, выделяющихся при взаимодействии полигалита с фосфорной кислотой, показало, что они содержат в основном туманообразную сернистую кислоту, которая легко конденсируется.

В результате проведенных исследований по получению конденсированных фосфатов на основе полигалита и фосфорной кислоты установлено, что при взаимодействии компонентов в термических условиях может быть получено конденсированное

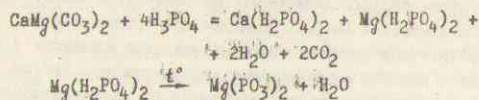
удобрение, содержащее в среднем P_2O_5 усв. - 65%, K_2O - 9% и MgO - 5%. При этом возможно применение как чистой, так и экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау, содержащей в своем составе соединения магния и полугорных окислов. Хранение такого удобрения в течение семи месяцев (декабрь-июль 1963-64 гг.) в условиях с различной относительной влажностью воздуха показало, что оно имеет стабильный химический состав и хорошие физические свойства.

Далее в работе рассматриваются вопросы химии и технологии метафосфата кальция с применением в качестве исходного сырья фосфоритов Каратау и фосфорной кислоты.

Метафосфат кальция в данных условиях образуется согласно следующих уравнений реакций:



Аналогичные соединения получают также из присутствующих в фосфорите примесей кальцита и доломита:



Как видно из приведенных уравнений процесс протекает в две стадии. Сначала образуются монофосфаты, которые при последующем нагревании дегидратируются с переходом в конденсированные формы. Для установления оптимальных условий проведения процесса, лабораторные исследования были начаты с изучения свойств продуктов взаимодействия фосфорита с чистой и экстракционной фосфорной кислотами в интервале температур 100-1100°. Соотношение исходных продуктов было принято стехиометрическое для образования метафосфатов. При этом учитывалось содержание окислов металлов как в фосфорите, так и в кислоте (экстракционная H_3PO_4).

Анализ образующихся соединений проводился с точки зре-

ния оценки их в качестве удобрений, т.е. определялась растворимость в цитрате аммония, в 2% лимонной кислоте, в воде, а также в концентрированной соляной кислоте. Результаты анализа приводятся в таблице 2, откуда видно, что растворимость продуктов, полученных на чистой и экстракционной фосфорных кислотах имеет аналогичную зависимость от температуры проведения опытов. Резкое снижение растворимости в воде для продуктов, начиная с 200°, указывает на протекание реакций дегидратации с образованием конденсированных фосфатов. Дальнейшее нагревание приводит к снижению растворимости и в других растворителях, что объясняется образованием труднорастворимых кристаллических форм дегидратированных фосфатов кальция и магния. Последние при плавлении и закатке переходят в аморфное состояние, обеспечивающее почти полную растворимость в цитрате аммония.

Продукты, полученные на экстракционной кислоте, имеют некоторые характерные особенности. Так, например, при температуре 100 и 200° пудра полностью не высушивалась. Независимо от продолжительности нагревания она представляла собой липкую массу, которая при охлаждении на воздухе затвердевала, обладая большой гигроскопичностью. Спек, полученный при 300°, в растертом состоянии был также гигроскопичным и слеживался. В отличие от продуктов, полученных на чистой фосфорной кислоте, при всех температурах в области существования конденсированных фосфатов наблюдается низкая растворимость в 2% лимонной кислоте.

Следует также отметить небольшую растворимость охлажденных пластов в воде. Судя по растворимости продуктов, в зависимости от температуры получения, можно сделать вывод, что оптимальные условия находятся в области существования монофосфатов (150°), при образовании аморфных фаз дегидратированных фосфатов (до 300°) и при плавлении (~1000°). Низкотемпературный способ получения конденсированных фосфатов вызывает затруднение в том отношении, что до 150° еще сохраняется строение ортофосфатов, а образование полимерных фосфатов с хорошей растворимостью в цитрате аммония

Растворимость продуктов взаимодействия фосфорита Каргана с фосфорной кислотой при различных температурах (стехиометрическое соотношение)

Темпе-рату-ра, °С	Продол-жительность опыта, час.	Чистая H_3PO_4			Экстракционная H_3PO_4			
		P_2O_5 раст. в НСI (d=1,19)	P_2O_5 цитрат. в НСI (d=1,19)	P_2O_5 цитрат. в НСI (d=1,19)	P_2O_5 раст. в НСI (d=1,19)	P_2O_5 цитрат. в НСI (d=1,19)	P_2O_5 раст. в НСI (d=1,19)	
100	5	51,0	48,5	47,8	44,2	43,6	39,6	43,2
200	"	60,3	57,8	56,2	48,5	47,7	40,5	42,0
300	"	47,3	43,6	30,6	45,1	44,3	12,8	13,6
400	I	39,9	37,3	1,8	5,9	32,9	1,5	2,2
500	"	26,4	18,2	0,8	2,2	32,1	0,8	3,2
600	"	27,6	17,9	1,0	2,0	28,8	0,6	0,8
700	"	36,3	28,2	2,4	3,3	38,1	0,5	1,3
800	"	58,0	54,7	11,1	19,5	55,4	52,3	2,9
900	"	65,0	63,6	13,7	25,0	68,5	65,4	2,9
1000	0,5	66,6	65,8	15,2	28,4	67,9	68,1	11,9
1100	"	66,5	66,0	14,4	30,2	68,8	69,0	13,0

происходит в весьма узком интервале температур (до 300°). Плавлением всегда достигается полный перевод фосфора в усвояемую форму.

Как показали наши последующие исследования, плавленные метафосфаты кальция со стехиометрическим соотношением $CaO:P_2O_5$ обладают значительной гигроскопичностью и слеживаются при хранении в условиях с высокой относительной влажностью воздуха. При этом наблюдается протекание процесса гидратации метафосфатов с переходом пятиокиси фосфора в водорастворимую форму в виде ортофосфорных соединений.

Для стабилизации физических свойств метафосфата кальция в последующих опытах при составлении реакционных смесей вводился определенный избыток фосфорита по отношению к стехиометрическому количеству. При применении чистой фосфорной кислоты максимальный избыток фосфорита составляет 70%. Дальнейшее увеличение количества вводимого фосфорита приводит к повышению температуры плавления (текучесть наблюдается лишь при 1400°) и снижению растворимости в цитрате аммония.

В случае экстракционной кислоты избыток фосфорита может достигать гораздо больших значений — до 175% (таблица 3).

Таблица 3

Влияние количества избыточного фосфорита на растворимость метафосфатов (экстракционная H_3PO_4)

Темпе-рату-ра, °С	Количе-ство из-получе-ния, %	Содержание, вес. %			K = $\frac{P_2O_5 \text{ цитр. раст.}}{P_2O_5 \text{ общ.}}$
		общ.	цитр. раст.	дмнно-раств.	
1000	Стехиом.	68,5	68,1	-	99,4
1100	100	59,3	57,4	21,2	96,7
1100	125	58,2	56,5	18,6	97,1
1100	150	57,4	55,2	18,8	96,1
1100	175	54,2	51,0	25,0	93,9
1400	280	52,4	36,0	26,1	68,8
1400	250	50,3	34,0	27,3	67,5

Это объясняется присутствием определенного количества метафосфатов магния, алюминия и железа, которые образуются из соединений, содержащихся в фосфорной кислоте. Вышеуказанные метафосфаты при плавлении с фосфоритом также образуют цитратнорастворимые продукты. Для обеспечения хорошей текучести плавов за оптимальную норму был принят избыток фосфорита в количестве 150%. Удобрения, полученные с введением дополнительного количества фосфорита, были также испытаны при хранении в атмосфере с высокой относительной влажностью воздуха (80-90%). При этом было выяснено, что продукты, полученные на чистой фосфорной кислоте с избытком фосфорита от 50 до 70%, а также имеющие 150% избытка фосфорита, в случае экстракционной фосфорной кислоты, имели стабильный химический состав, не слеживались и влажность их не превышала 0,2%.

Поскольку была установлена необходимость добавки определенного количества фосфорита сверх стехиометрического количества, явилось необходимым изучить характер образующихся соединений, так как данные продукты по существу не являются метафосфатами и условно именуются нами как удобрения типа метафосфата кальция. В дальнейшем излагаются результаты исследования физико-химических основ получения и фазового состава удобрений при оптимальном соотношении экстракционной фосфорной кислоты и фосфорита.

Изучение химизма процесса в различных стадиях термической обработки пудры и солевого состава продукта после окончания реакций было проведено исходя из следующих соображений.

Ввиду того, что реакционная смесь содержит избыточный фосфорит, определенная часть его остается неразложившейся, сопутствуя образующимся при кислотном разложении монофосфатам, а после термической дегидратации соответствующим метафосфатам. Известно, что дегидратированные фосфаты кальция, магния и полугорных окислов при нагревании до 300° сохраняют хорошую растворимость в цитрате аммония, в то время как фосфорит в нем практически нерастворим. Принимая во внимание указанные свойства, оказалось возможным установить состав соедине-

ний, содержащихся в пудре. Для этой цели высушенная до 300° пудра, была обработана раствором цитрата аммония (реактив Петермана) с последующим отделением нерастворимого остатка.

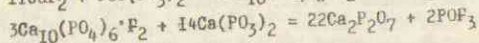
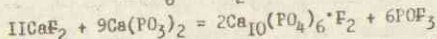
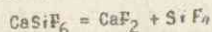
Проведенный химический анализ остатка, нерастворимого в цитрате аммония показал, что он содержит 66,4% фторapatита, 24,0% кремниевой кислоты и 5,4% метафосфата кальция. Состав цитратнорастворимой части пудры определялся по разности между общим содержанием компонентов и содержанием их в нерастворимом остатке. Соотношение P_2O_5 , SiO_2 и F к оксидам металлов показало, что в раствор цитрата аммония перешли соединения, соответствующие составу метафосфатов кальция, магния, алюминия и железа, сульфат кальция и соли фтора. После проведения соответствующих расчетов солевой состав высушенной пудры оказался следующим:

	%
$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2$	17,5
$Ca(PO_3)_2$	26,5
$Mg(PO_3)_2$	19,0
$K(PO_3)_3$	11,7
$CaSO_4$	13,9
Фтористые соед. в пересчете на	
$CaSiF_6$	1,1
SiO_2	5,8
$MgO + R_2O_3$ в проч. соед.	0,4
	95,9

Недостатки 4,1% относятся к содержанию воды, вследствие незаключенности реакций дегидратации, и других соединений.

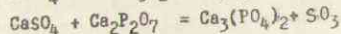
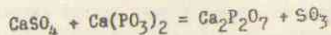
В дальнейшем изучалось изменение состава пудры при нагревании в интервале 300-1100°. Для этого были определены количество и состав выделяющихся газообразных продуктов. Анализ последних показал содержание соединений серы, фтора, кремния и фосфора (небольшая примесь). В твердых продуктах прокаливания определялось содержание фтора и серы. Согласно

полученным данным, нагревание пульпы до 800° протекает с небольшой равномерной потерей веса. При этом наблюдается в основном завершение реакций дегидратации и обесфторивания продукта, которое практически заканчивается при 700°. Выделение фтора происходит при разложении кремнефторидов (начиная с 365°) и взаимодействия фтористого кальция и фторапатита с метафосфатом кальция (600-700°).



Протекание последней реакции было подтверждено нами термодинамически и рентгеноанализом продуктов спекания метафосфата кальция с природным фторапатитом и фосфоритом Кавказа. При прокаливании смесей фторапатита с метафосфатами магния и полуторных оксидов взаимодействия с выделением фтора не обнаружено.

Выделение серосодержащих газов наблюдается в основном при 800° за счет реакции разложения сульфата кальция по уравнениям:



ИК-спектроскопический анализ продуктов прокалывания пульпы показал, что в интервале 300-700° значительных изменений в строении присутствующих соединений не наблюдается. Нагрев до 800° существенно изменяет строение продукта, начиная с 900° он является стабильным. Плавление и закалка приводят к изменению структуры соединений.

Согласно вышеприведенным реакциям был выполнен расчет количества соединений, содержащихся в стабильном продукте. Ниже приводится баланс веществ при прокаливании 100 г высушенной пульпы и фазовый состав полученного продукта (до плавления).

	Остается в продукте, г	Состав, %	Удаляется в газовой фазе, г
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	9,1	10,6	SiF_4 - 0,6
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	34,6	40,2	POF_3 - 1,1
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5,5	6,4	SO_3 - 8,2
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	19,0	22,1	H_2O - 4,1
$\text{R}(\text{PO}_3)_3$	11,7	13,6	14,0
SiO_2	5,8	6,7	
$\text{MgO} + \text{R}_2\text{O}_3$			
в проч. совед.	0,4	0,5	
	86,1	100,1	

Химический состав плава

Компоненты	Расчетный	Аналитический определено
P_2O_5	57,0	57,4
CaO	27,1	27,3
MgO	5,1	5,3
R_2O_3	4,0	4,2
SiO_2	6,7	6,6
P	0,4	0,4

Таким образом, состав исследуемого нами плава представлен в значительном количестве (57,2%) фосфатами кальция с высокой температурой плавления (фторапатит - 1630°, пирофосфат кальция - 1350°, трикальцийфосфат - 1715°). Эти соединения практически нерастворимы в цитрате аммония и плохо усваиваются растениями. Однако в результате совместного плавления с метафосфатами магния и полуторных оксидов свойства фосфатов кальция изменяются. Они образуют сравнительно легкоплавкие смеси (~1060°) с усвояемой формой фосфора. Чтобы подтвердить вышеуказанное заключение, был получен плав из смеси чистых солей, взятых в соотношении, соответ-

отвуждем солевому составу последующего плава из фосфорита. Закаленный плава из чистых солей практически полностью растворялся в цитрате аммония и по данным ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов имел такое же строение как плава из природных материалов. Температура плавления его составляла около 1050° .

При получении удобрений в производственных условиях является неизбежным применение сырья различного состава. Последнее обстоятельство может привести к необходимости изменения условий проведения процесса, как например, дозировки исходного сырья, режима плавления и т.д. Поэтому, наряду с определением солевого состава продуктов необходимо знать температуру их плавления. Для технологических целей с достаточной точностью плавкость может быть установлена по диаграммам фазовых состояний $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$.

Расплавленные метафосфаты обладают довольно высокой вязкостью и по нашим наблюдениям хорошая их текучесть обеспечивается при нагревании выше точки плавления не менее чем на 100° . Однако нагрев не должен превышать температуры начала разложения присутствующих метафосфатов ($\sim 1200^{\circ}$).

Результаты лабораторных исследований были проверены вначале на укрупненно-лабораторной установке производительностью 0,6 т в сутки по готовому продукту, а затем на установке полупромышленного типа, смонтированной в опытном цехе Джамбулского суперфосфатного завода. Проектная производительность этой установки оставляет 5,5 т плавленого метафосфата в сутки.

Принципиальная схема технологии удобрений типа метафосфата кальция с применением экстракционной фосфорной кислоты и фосфорита Каратау может быть представлена в следующем виде.



Основным технологическим агрегатом в цепи аппаратов является сушильно-плавильная печь, в которой одновременно протекают процессы сушки и плавления пульпы с непрерывным выпуском плава.

Анализ удобрений показал, что полученные данные вполне согласуются с результатами лабораторных исследований. Продукты имеют высокое содержание усвояемой P_2O_5 (54-59%) и хорошие физические свойства. Полученные партии удобрений переданы на агрохимические испытания.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие сульфатов калия, магния и кальция с фосфорной кислотой в интервале $500-1100^{\circ}$. Показано, что сульфат калия образует соединения, отличающиеся по строению и свойствам от продуктов дегидратации монофосфата калия. Сульфаты магния и кальция до плавления образуют тетраметафосфат магния и β -полифосфат кальция, т.е. такие же соединения как при дегидратации $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

2. Установлено, что при взаимодействии полигалита с

фосфорной кислотой образуются конденсированные фосфаты сложного состава, обладающие хорошей растворимостью в цитрате аммония как в аморфном, так и кристаллическом состоянии, что вызывается влиянием взаимного присутствия катионов калия, магния и кальция.

3. При стехиометрическом соотношении полигалита и фосфорной кислоты оптимальными условиями проведения процесса являются температура 1000° и продолжительность около 5 минут.

Полученные продукты представляют собой концентрированное сложное удобрение, среднее содержание усвояемых компонентов в котором составляет: P_2O_5 - 65%, K_2O - 9%, MgO - 5%. В условиях длительного хранения это удобрение не изменяет своего химического состава и физических свойств.

4. Изучена растворимость продуктов взаимодействия чистой фосфорной кислоты с фосфоритом Каратау, полученных при стехиометрическом соотношении компонентов в интервале $100-1100^{\circ}$. Установлено, что максимальную растворимость (в соляной кислоте, цитрате аммония, воде, 2% лимонной кислоте) имеют расплавы при 1000° , закаленные путем водной грануляции.

Хранение таких продуктов в условиях с высокой относительной влажностью воздуха (80-90%) приводит к гидратации с превращением в водорастворимые формы фосфатов и сопровождается слеживанием.

5. Введение избытка фосфорита в количестве 30-70% к стехиометрическому, стабилизирует физические свойства удобрения с сохранением высокой растворимости в цитрате аммония.

6. Опитами с экстракционной фосфорной кислотой из фосфоритов Каратау показана возможность ее применения для получения удобрений типа плавленых метафосфатов кальция. Оптимальными условиями являются: температура - 1150° , норма фосфорита - 150% к стехиометрическому количеству. Удобрения содержат около 55% усвояемой P_2O_5 .

7. Исследован химизм процесса получения удобрений типа метафосфата кальция из фосфорита Каратау и экстракционной

фосфорной кислоты, а также фазовый состав готового продукта.

Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями показано изменение строения и состава продуктов при нагревании высушенной пульпы в интервале $300-1100^{\circ}$.

8. На основе результатов лабораторных опытов определена принципиальная технологическая схема переработки фосфоритов Каратау на концентрированное удобрение типа метафосфата кальция. Выполнение процесса осуществлено на укрупненно-лабораторной и полужаководской установках. Получены опытные партии удобрений, содержащих в среднем 55% усвояемой пятиоксида фосфора.

9. В целом, результаты проведенных исследований показали, что применение неупаренной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау в сочетании с природным полигалитом или фосфоритом позволяет получать концентрированные фосфорные удобрения в виде плавленых конденсированных фосфатов, в которых P_2O_5 практически полностью содержится в усвояемой форме (95-98%).

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, включает 21 таблицу и 34 рисунка. Список литературы содержит 117 наименований трудов советских и иностранных авторов.

Основная часть исследований по диссертационной работе опубликована в следующих статьях:

1. А.Б.Бектуров, В.В.Тихонов, В.К.Сеник. "Метафосфаты на основе фосфоритов Каратау и природных солей Казахстана". Сборник рефератов докладов на IX Менделеевском съезде, стр. 9, 1965.

2. А.Б.Бектуров, В.В.Тихонов, В.К.Сеник. "Метафосфаты на основе полигалита и фосфорной кислоты". Известия АН КазССР, серия химич., вып.4, стр.3, 1965.

3. А.Б.Бектуров, В.В.Тихонов, В.К.Сеник, В.Н.Сопилкиди. "Концентрированное удобрение типа метафосфата кальция из фосфорита Каратау", Вестник АН КазССР, 12, стр.6, 1965.

4. А.Б.Бектуров, В.М.Литвиненко, В.В.Тихонов, В.К.Эсик, В.Н.Сопиляди. "Пути получения сложных и концентрированных удобрений из фосфоритов Каратау и полигалита". Производственные силы Южного Казахстана, Труды Чимкентской выездной научной сессии Академии наук Казахской ССР, том 3, стр.13, 1966.

5. А.Б.Бектуров, В.В.Тихонов, В.К.Эсик. "Концентрированные удобрения в форме конденсированных фосфатов". Минеральные удобрения и природные соли Казахстана. Труды Института химических наук АН КазССР, том 16, стр.42.

Материалы диссертации докладывались:

1. На Объединенной научной сессии по проблемам развития производительных сил Южного Казахстана, г.Чимкент, апрель, 1965 г.

2. На IX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г.Киев, май, 1965 г.

Технологические испытания процесса получения удобрения типа метафосфата кальция на опытной полупромышленной установке проводились в содружестве с сотрудниками Джамбулского суперфосфатного завода.

УГО1886. Подписано к печати 31.1.88. Формат бумаги 80x84 1/16

Объем 1 л.п. Заказ 212, Тираж 200.

Отдел копировально-множительной печати РВЦ ЦСУ Казахской ССР,
г.Алма-Ата, пр.Ленина, 66.