

УДК 661.634.2 : 661.521

ЖПХ, № 8, 1986 г.

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА РЕТРОГРАДАЦИЮ ФОСФОРА В АММОФОСЕ,  
ПОЛУЧАЕМОМ ИЗ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

В. В. Печковский, Н. И. Гаврилюк, Р. Я. Мельникова,  
С. В. Плышевский, К. Г. Гафуров

Содержащиеся в экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК) из фосфоритов Каратау примеси, основными из которых являются ионы магния, фтора, сульфат-ион, железа и алюминия [1], при переработке кислоты в аммофос переходят в готовый продукт и оказывают влияние на его состав и свойства.

Вопросам изучения условий образования и определения солевого состава нерастворимого остатка аммофоса посвящен ряд работ [2-12], в которых основное внимание уделено установлению состава и условий образования нерастворимых комплексных соединений, содержащих наряду с указанными выше примесями и азот [7, 12]. Данные о составе и количестве водонерастворимой части аммофоса, получаемого из фосфоритов Каратау, приведенные в [2-6, 8-11], противоречивы. Мало внимания уделено выявлению влияния примесей на ретроградацию фосфатного компонента в удобрении.

В данной работе представлены результаты исследования влияния фторид-иона на количество и состав нерастворимых в воде и модельных почвенных растворах комплексных фосфорсодержащих соединений, содержащихся в аммофосе, полученном из фосфоритов Каратау.

При выполнении работы использовали промышленную ЭФК следующего состава (мас %):  $P_2O_5$  — 20.64, CaO — 0.41, MgO — 1.19,  $Al_2O_3$  — 0.54,  $Fe_2O_3$  — 0.74, F — 1.90,  $SO_3$  — 2.10, взвеси — 1.30. Кислоту аммонизировали в условиях, близких к производственным, до  $pH=4.9-5.0$  при температуре  $90^\circ$ . Полученную аммофосную пульпу, имеющую состав (мас %):  $P_2O_{5\text{общ}}$  — 20.26,  $P_2O_{5\text{св}}$  — 20.06,  $P_2O_{5\text{водор}}$  — 19.55, CaO — 0.90, MgO — 1.14,  $SO_3$  — 1.93, N — 4.90, F — 1.67,  $(Al, Fe)_2O_3$  — 1.16 — фильтровали при комнатной температуре на воронке Бюхнера через хлориную фильтроткань при разрежении  $0.6 \cdot 10^5$  Па. Производительность фильтрации по аммофосной пульпе составляла при этом около  $5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при влажности осадка, равной 40 %. Отфильтрованный осадок (шлам) без промывки водой высушивали при  $70^\circ$  до постоянной массы, анализировали на содержание основных компонентов по известным методикам [13] и определяли его растворимость в воде, лимонной кислоте и растворе Петермана [14]. Для установления солевого состава этих осадков применяли химический, рентгенофазовый, термогравиметрический и ИК спектроскопический методы анализа. Аналогичные исследования были проведены и для промышленного аммофоса.

Согласно полученным данным (табл. 1, 2), аммофосный шлам содержит около 10 % фтора в водо-, ~35 % — в лимонно- и ~55 % — в цитратнорастворимой формах. Сравнение приведенных результатов показывает, что вся сера в шламе находится в водорастворимой форме, вероятно, в виде сульфата аммония, который может образоваться в результате конверсии дигидрата сульфата кальция, присутствующего в ЭФК в виде взвеси, в гидрoфосфит кальция. Это предположение хорошо согласуется с литератур-

ТАБЛИЦА 1  
Химический состав аммофосного шлама (мас%)

Компоненты	Непромытый сухой аммофосный шлам	Водонерастворимый остаток аммофосного шлама	Лимоннонерастворимый остаток аммофосного шлама	Цитратнонерастворимый остаток аммофосного шлама
$P_2O_5$ общ	37.16	38.53	31.42	28.90
$P_2O_5$ усв	36.72	31.58	23.67	27.24
$P_2O_5$ водораств	23.60	2.55	3.35	9.44
CaO	4.66	9.80	13.02	6.16
MgO	5.86	10.70	9.80	7.30
F	8.25	13.63	15.77	9.78
SO <sub>3</sub>	4.81	Следы	Следы	Следы
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.98	2.89	9.30	Не определен
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.07	7.79	7.26	5.84
N	9.61	5.11	5.68	7.29

ТАБЛИЦА 2  
Растворимость аммофосного шлама и его компонентов в воде и стандартных растворах (мас%)

Растворитель	Шлам	$P_2O_5$ общ	$P_2O_5$ водор	$P_2O_5$ усв	CaO	MgO	(Fe, Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	N	F
Вода	44.45	42.40	52.18	94.07	0	0	15.60	0	100.00	71.35	8.48
2%-ный раствор лимонной кислоты	65.95	71.20	78.06	95.13	4.30	42.74	19.86	39.51	100.00	79.69	35.15
Раствор Пестермана	60.85	69.52	70.91	84.32	48.39	51.23	Не определено	43.83	100.00	70.31	53.64

ными данными [7, 8] и подтверждается тем, что кальций в шламе находится в основном в цитратнорастворимой форме.

На основании данных рентгенофазового анализа, представленных на рис. 1, можно заключить, что исходный аммофосный шлам (кривая 1) содержит следующие основные кристаллические фазы: дигидрофосфат аммония, гидрофосфат кальция и комплексный фосфат-фторид состава  $(Fe, Al)(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2F_3$ . Кроме того, присутствуют незначительные количества сульфата аммония и кремнефторида аммония, что служит подтверждением данных табл. 2. Водонерастворимый остаток аммофосного шлама содержит гидрофосфат кальция и комплексный фосфат-фторид указанного выше состава, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 2) и расчетами, выполненными по данным табл. 1 и 2. Как видно из рис. 1 (кривая 2), основной составляющей частью аммофосного шлама является комплексный фосфат-фторид (по расчетам его количество составляет 84 % от массы водонерастворимой части аммофоса), что согласуется с данными [11, 15]. Сопоставление результатов рентгенофазового (рис. 1) и химического (табл. 1) анализов показывает, что водо-, лимонно- и цитратнонерастворимый остаток аммофосного шлама состоит из двух кристаллических фаз: комплексного фосфат-фторида состава  $(Fe, Al)(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2F_3$  и гидрофосфата кальция и незначительного количества аморфной фазы, предположительно диоксида кремния. Последнее подтверждается тем, что в прокаленных до 900° нерастворимых остатках шлама методом рентгенофазового анализа обнаружено присутствие различных кристаллических модификаций диоксида кремния и фторапатита. По данным термогравиметрии, полная потеря массы при прокаливании нерастворимых остатков шлама до 900° составила (%): для водоне-

растворимой части шлама — 33.25, для лимоннонерастворимой — 31.20 и для цитратнонерастворимой — 44.14. Увеличение потери массы в последнем случае связано с неполнотой перехода в раствор дигидрофосфата аммония (табл. 1). Присутствие последнего в цитратнонерастворимой части аммофоса обуславливает появление на кривой ДТА (рис. 2, кривая 4)

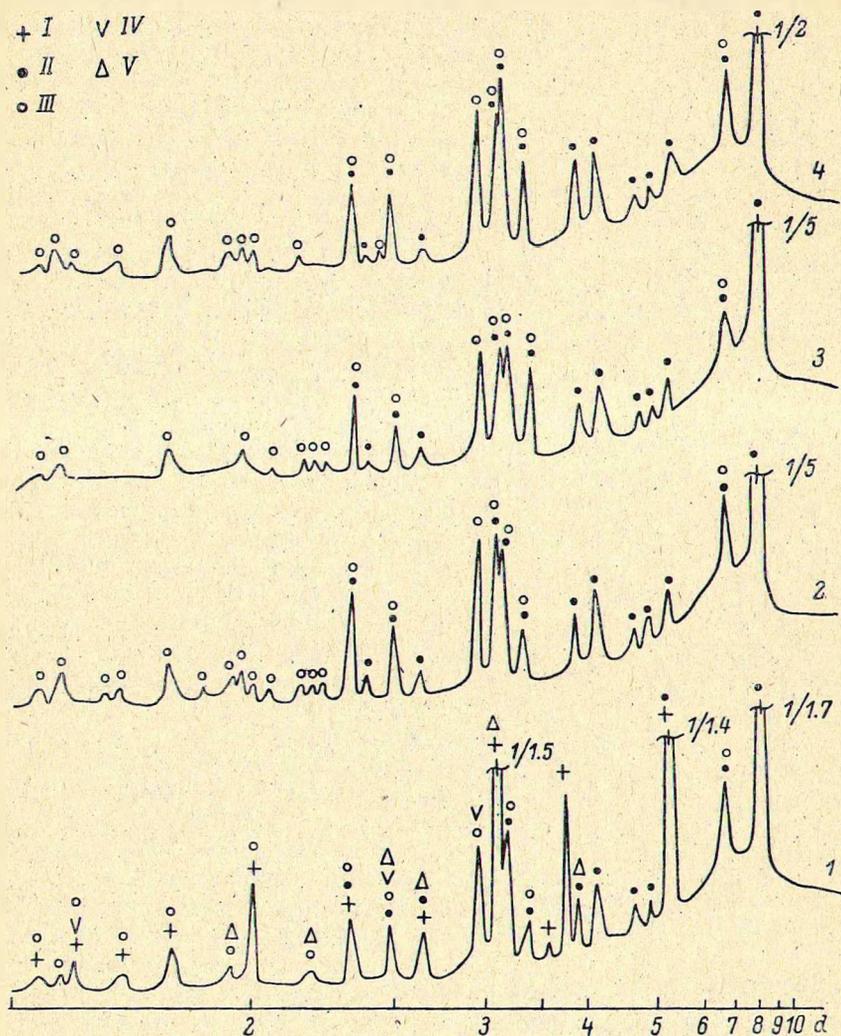


Рис. 1. Рентгенограммы аммофосного шлама (I) и его водо- (2), лимонно- (3) и цитратно-растворимых (4) остатков.

I —  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , II —  $(\text{Fe,Al})(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$ , III —  $\text{CaHPO}_4$ , IV —  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , V —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

эндоэффекта при  $195^\circ$ , отвечающего плавлению фосфата аммония [16], а возрастание потери массы вызвано выделением аммиака из дигидрофосфата аммония при температуре выше  $220^\circ$ .

Сравнение данных табл. 1 и 2 и расчет солевого состава показывают, что комплексный фосфат-фторид  $(\text{Fe,Al})(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$  является основной составляющей фазой нерастворимой части аммофосного шлама. Он не растворим в воде, растворяется в 2 %-ном растворе лимонной кислоты до 30 % по массе, а в растворе Петермана — до 50 %.

Поскольку выделенный аммофосный шлам, согласно существующим способам производства фосфатов аммония из фосфоритов Каратау [1], полностью переходит в состав конечного продукта, то были изучены также состав и свойства промышленного аммофоса и его водо- и лимоннонераство-

римых остатков (табл. 3, рис. 3). Как видно из данных табл. 3, в аммофосе присутствует около 20 % фосфора в водо- и около 3 % в лимоннонерастворимой формах. Фтор, согласно результатам табл. 3, на 10 % по массе находится в водорастворимой форме, т. е. в виде кремнефторида аммония, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3, кривая 1) и согласуется с данными [7]. Основное количество фтора (~90 %) находится в аммофосе в водонерастворимой форме и входит в состав соединения  $(\text{Fe, Al})(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$ , которое растворяется в 2 %-ном растворе лимонной кислоты на 53.2 % (табл. 3; рис. 3, кривые 2, 3). Результаты рентгенофазового анализа показывают, что аммофос следующего химического состава (мас %):  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  — 42.63,  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув}}$  — 41.02,  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водораств}}$  — 33.50, F — 5.18, N — 11.04,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 2.02,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1.17, CaO — 3.22, MgO — 2.87 и  $\text{SO}_3$  — 6.80, состоит из дигидрофосфата аммония, фосфат-фторида указанного выше состава, гидрофосфата кальция, сульфата аммония и кремнефторида аммония (рис. 3, кривая 1). Водо- и лимоннонерастворимая часть аммофоса включает две кристаллические фазы: комплексный фосфат-фторид и гидрофосфат кальция, а также некоторое количество рентгеноаморфного диоксида кремния, (рис. 3, кривые 2, 3). Последний присутствует в кристаллическом виде в прокаленных до 900° нерастворимых остатках аммофоса.

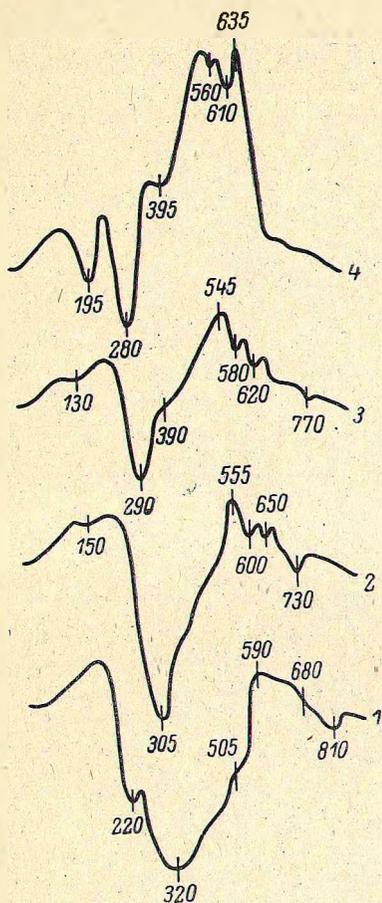


Рис. 2. Кривые ДТА аммофосного шлама (1) и его водо- (2), лимонно- (3) и цитратнонерастворимого (4) остатков.

$\text{Al}(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$ . Поэтому с целью уменьшения ретроградации фосфора в удобрении необходимо предусмотреть предварительный вывод фтора из ЭФК или пулпы в процессе производства аммофоса.

ТАБЛИЦА 3

Растворимость компонентов промышленного аммофоса в воде и 2 %-ном растворе лимонной кислоты (мас %)

Растворитель	$\text{P}_2\text{O}_5$	N	F	$\text{SO}_3$	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Вода	79.00	85.84	9.94	100	6.20	5.92	0	5.45
2 %-ный раствор лимонной кислоты	97.10	96.37	63.23	100	58.07	49.54	37.61	Не определено

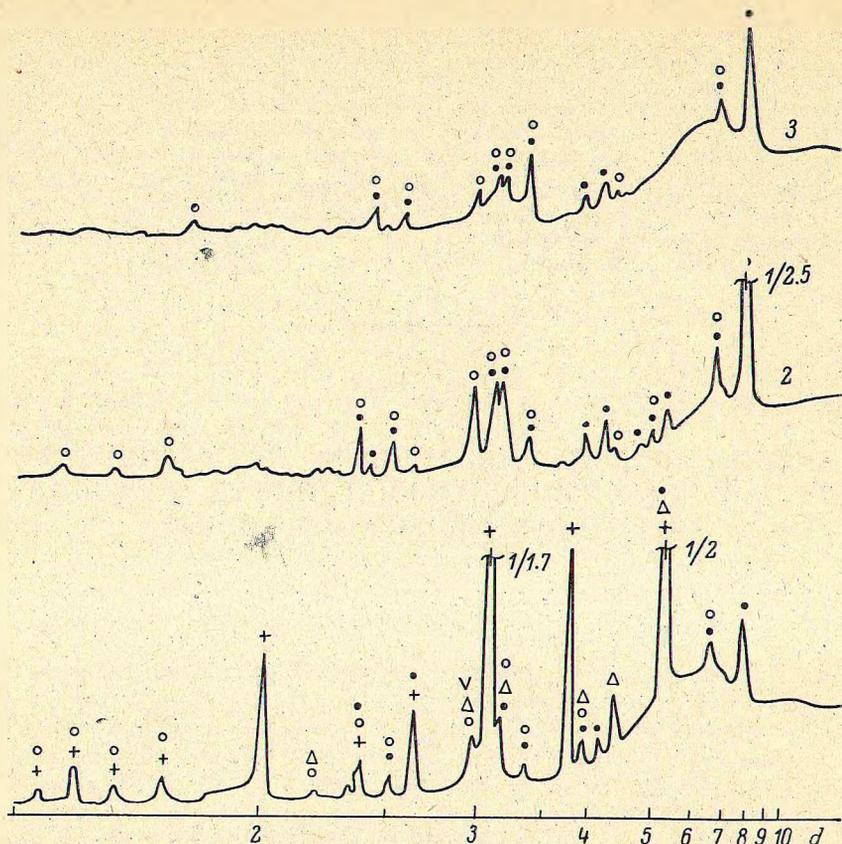


Рис. 3. Рентгенограммы промышленного аммофоса (1) и его водо- (2) и лимонно-нерастворимого (3) остатков.

Обозначения те же, что и для рис. 1.

### В ы в о д ы

1. Методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического и ИК спектроскопического анализа изучен состав и свойства водо-, лимонно- и цитратонерастворимых остатков аммофоса, полученного из фосфоритов Каратау.

2. Установлено, что основными кристаллическими фазами вышеуказанных остатков аммофоса являются комплексный фосфат-фторид ( $\text{Fe, Al}$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$ , содержание которого в водонерастворимой части составляет около 84 мас%, и гидрофосфат кальция.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с. — [2] Дозолова А. Н., Кармышов В. Ф., Сидорина Л. В. Производство и применение аммофосфа. М.: Химия, 1977. 240 с. — [3] Конолова Е. Б., Мурашова С. К., Кармышов В. Ф. — Тр. НИУИФа, 1977, вып. 231, с. 49–54. — [4] Попова Г. Я. Исследование процесса получения сложных концентрированных удобрений из магнийсодержащих фосфоритов: Автореф. канд. дис. Л., 1969. 14 с. — [5] Ципарис А. Ю. Исследование растворимости и превращений соединений магния при производстве азотно-фосфорных удобрений: Автореф. канд. дис. Л., 1974. 49 с. — [6] Воскресенский С. К., Милованова С. К., Дозолова А. Н. — Тр. НИУИФа, 1971, вып. 215, с. 15–26. — [7] Евдокимова Л. И., Конолова А. В., Трутничева Н. В. — В кн.: Минеральные удобрения и серная кислота: Научно-техн. реф. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1982, вып. 3, с. 20–22. — [8] Перминова Л. Я., Жданов Ю. Ф., Попова Г. Я. — Хим. пром., 1983, № 1, с. 8–11. — [9] Гаврилов Н. Б., Жданов Ю. Ф., Масленников Б. М. и др. — Хим. пром., 1978, № 4, с. 281–282. — [10] Портнова Н. Л., Клеицкий А. И., Конолов А. В. Дек. в ОНИИТЭХИМа (Черкассы), № 3275/79 Деп. — [11] Масленни-

ков Б. М., Колюхова Е. Б., Подлеская А. В. и др. — Деп. в ОНИИТЭХИМа (Черкассы), № 548/75 Деп. — [12] Хомидов З. Исследование условий получения фтористых солей и удобрений с применением в качестве реагента фтористого аммония: Автореф. канд. дис. Л., 1974. 14 с. — [13] Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с. — [14] ГОСТ 18918-79. Аммофос. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1979. 7 с. — [15] Шмутьян Е. К., Портнова Н. Л., Дорошина Т. В. и др. — Тр. НИУИФа, 1977, вып. 231, с. 167—172. — [16] Набиев М. Н., Саибова М. Т., Борузов И. А., Парпиев Н. А. — ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 11, с. 2950—2953.

Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию  
2 апреля 1985 г.

УДК 661.842.455

ЖПХ, № 8, 1986 г.

## О ВЛИЯНИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАВЛЕННЫХ КАЛЬЦИЕВО-МАГНИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Н. Н. Дербунович, В. С. Подхалюзин, Ш. Ш. Ашрапов,  
В. С. Шиповсков*

Промышленность минеральных удобрений из года в год испытывает постоянную потребность в фосфатном сырье. Вместе с тем огромное количество фосфатных руд, а также отходов горнообогатительных производств из-за низкого содержания  $P_2O_5$  и трудности их обогащения не подлежат химической переработке на фосфорные удобрения. Причинами растущего дефицита являются ограниченность запасов легкообогащаемых руд, снижение их качества, ухудшение условий разработки, отсутствие в мировой практике эффективной технологии обогащения и переработки бедных и труднообогатимых руд. Одновременно в связи с ростом дефицита сырья возникает необходимость в разработке и скорейшей промышленной реализации методов получения фосфорсодержащих удобрений без использования серной кислоты.

Одним из таких методов, позволяющих снизить требования к качеству фосфатного сырья и отказаться от использования серной кислоты, является метод переработки фосфатных руд и отходов горнообогатительных производств на плавленые кальциево-магниево-фосфаты (ПКМФ). Суть термического метода переработки заключается в плавлении фосфатного сырья в присутствии силикатов магния и резком охлаждении расплава (закалке) с целью получения фосфатов в усвояемой для растений форме.

В настоящей работе рассматривается влияние состава шихты на растворимость компонентов ( $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $SiO_2$ ) ПКМФ в 2 %-ном растворе лимонной кислоты; приводятся данные по рентгенофазовому и микроскопическому анализам полученных продуктов, их плавкости и вязкости. Представлены результаты укрупненных и полупромышленных испытаний.

Влияние состава шихты на растворимость компонентов в 2 %-ном растворе лимонной кислоты изучалось на системе синтетический апатит—оксид магния—диоксид кремния в лабораторных условиях и проверялось при проведении укрупненных и полупромышленных испытаний в электротермических печах 190 и 1200 кВ·А.

Лабораторные исследования проводились по следующей методике. Приготавливали шихту из синтетического апатита, оксида магния ( $MgO \geq 97.0\%$ ) и диоксида кремния ( $SiO_2 \geq 99.0\%$ ) исследуемых составов. Фторапатит синтезировали по методике, изложенной ранее [1]. Дифрактограмма полученного синтетического апатита соответствовала справочным данным [2]. Его химический состав (мас %):  $P_2O_5$  — 41.31, CaO — 55.69, F — 3.00. Исследуемые составы находились на лучах Ar —  $2MgO \times$