

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.634.2 : 631.521

© ЖПХ, № 3, 1990 г.

ПОЛУЧЕНИЕ АММОФОСА УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА ИЗ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

Н. И. Гаерилук, В. В. Печковский

Увеличение производства минеральных удобрений до 2000 г., по данным работ [1-3], будет происходить в основном за счет опережающего прироста фосфорсодержащих удобрений, главным из которых является аммофос. Одновременно будет увеличиваться и доля использования фосфатного сырья бассейна Каратау [3].

Ранее [4] было установлено, что фтор способствует ретроградации фосфора в удобрении. Кроме того, из всех применяемых в сельском хозяйстве удобрений с аммофосом поступает в почву наибольшее количество фтора [5], что оказывает токсичное действие

Зависимость количества растворяемого шлама в ЭФК и состава обогащенных по фтору ее растворов от температуры

Температура растворения (К)	Массовое соотношение растворенный шлам : ЭФК, $K \cdot 10^3$	Состав обогащенных по фтору растворов ЭФК (мас%)	
		P ₂ O ₅	F
293	0	21.33	1.72
293	15.63	21.92	2.21
313	16.13	21.94	2.23
328	16.67	21.96	2.25
343	17.24	21.98	2.27

на растения и животных и нарушает биологическое равновесие в природе [6]. В то же время фтор является ценным продуктом и его необходимо утилизировать [7]. Выделение фтора из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) в виде кремнефторидов щелочных металлов [8-10] в промышленности не нашло широкого применения из-за высоких норм расхода дефицитных солей щелочных металлов. Предварительное обесфторивание ЭФК является положительным фактором, так как приводит к увеличению содержания питательных веществ в удобрении и снижению в нем фтора.

Цель работы — исследование условий получения аммофоса улучшенного качества из фосфоритов Каратау при использовании предварительного обесфторивания ЭФК содой.

В экспериментальных исследованиях применяли промышленную ЭФК следующего состава (мас%): P₂O₅ — 21.33, CaO — 0.31, MgO — 1.64, Fe₂O₃ — 0.95, Al₂O₃ — 0.69, F — 1.72, SO₃ — 2.50. Кислоту нейтрализовали газообразным аммиаком до pH=4.50 в условиях, близких к производственным, после чего аммофосную суспензию перемешивали еще в течение 20 мин для исключения местных пересыщений. Образовавшийся осадок (аммофосный шлам) отделяли фильтрацией и растворяли его в исходной ЭФК. Полученные обогащенные по фтору растворы ЭФК обесфторивали содой, добавляя ее в сухом виде. Осаждающийся кремнефторид натрия отделяли фильтрацией. Фильтраты после отделения аммофосного шлама (I) и после отделения кремнефторида натрия (II)

подвергали дальнейшей переработке на аммофос [11]. Полученные удобрения и промежуточные продукты сушили при температуре 338—348 К до постоянной массы и анализировали на содержание основных компонентов [12, 13].

Согласно полученным данным, в аммофосный шлак переходит 82.7 % фтора и 32.0 % фосфора от содержания их в исходной ЭФК, причем концентрация фтора и P_2O_5 в шлаке составила 5.40 и 25.73 мас% соответственно. В данной работе были исследованы условия растворения выделенного аммофосного шлама в исходной ЭФК в интервале температур 293—343 К (см. таблицу).

Полученные результаты свидетельствуют, что с повышением температуры от 293 до 343 К массовое соотношение растворенный шлак : ЭФК увеличивается с 0.1563 до

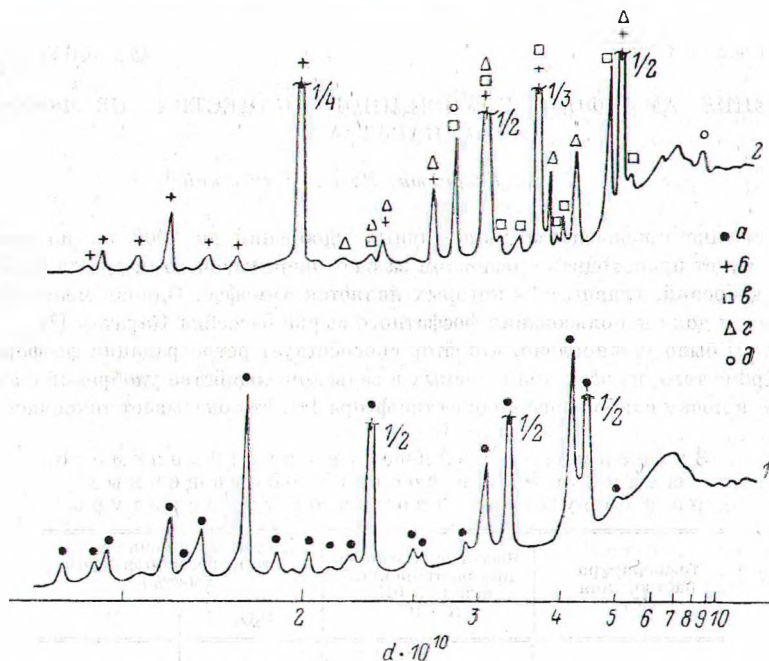


Рис. 1. Рентгенограммы фторконцентрата (1) и аммофоса (2), полученного ушаркой фильтра I.

d — межплоскостное расстояние (м); то же для рис. 2.
Фаза: a — Na_2SiF_6 , b — $NH_4H_2PO_4$, c — $(NH_4)_2HPO_4$, z — $(NH_4)_2SO_4$, d — $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

0.1724, т. е. на 13.5 %. При этом концентрация P_2O_5 и фтора в исходной кислоте возрастает на 0.59—0.65 и 0.49—0.55 мас% соответственно. Это обстоятельство позволяет использовать для обесфторивания ЭФК методы осаждения, так как при увеличении концентрации фтора в растворе ЭФК и сохранении других параметров процесса при равной дозе осадителя степень обесфторивания возрастает [8—10]. В данной работе в качестве осадителя использовали соду в твердом виде. Применяя 140—185%-ную норму соды от стехиометрически необходимого количества для связывания фтора, содержащегося в ЭФК, что составляет 110—140%-ную норму по отношению к фтору в обогащенном растворе кислоты, установили, что в температурном интервале 313—343 К в виде кремнефторида натрия осаждаются 70—80 % фтора. Содержание последнего в выделяемом фторконцентрате составляет 40—45 мас%. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 1), кристаллической фазой такого фторконцентрата является кремнефторид натрия. Вместе с тем в его состав входят и рентгеноаморфные фосфаты алюминия и железа, о чем свидетельствует химический анализ, который указывает на содержание до 10 мас% P_2O_5 в концентрате в зависимости от условий его осаждения, до 4.1 мас% Fe_2O_3 и 3.0 мас% Al_2O_3 . Тем самым с фторконцентратом может теряться до 3 % фосфора, вводимого с исходной ЭФК на стадии растворения аммофосного шлама.

Получаемые фильтраты I и II подвергали дальнейшей переработке на аммофос. При ушарке фильтра I при температуре 348—358 К получено удобрение, содержащее (мас%): $P_2O_{5\text{общ}}$ — 51.85, $P_2O_{5\text{усв}}$ — 51.85, $P_2O_{5\text{в/р}}$ — 51.60, N — 14.02 и F — 0.21.

Сумма питательных веществ (P_2O_5+N) в полученном аммофосе составляет около 66 %, а содержание фтора в нем незначительное. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 2), основными кристаллическими фазами полученного удобрения являются дигидрофосфат и гидрофосфат аммония, сульфат аммония и моногидрат магнийаммонийфосфата. Последнее соединение присутствует в аммофосе в малых количествах, о чем свидетельствует тот факт, что водонерастворимый остаток данного удобрения составляет всего 0.5 мас%.

Получить аммофос, отвечающий требованиям ГОСТа 18918—85 по содержанию азота (не менее 10 мас%), при использовании фильтрата II можно доаммонизацией его до $pH > 5.40$. При этом удобрение в среднем содержит (мас%): $P_2O_{5\text{общ}}$ — 49.10, $P_2O_{5\text{усв}}$ — 48.60, $P_2O_{5\text{нфр}}$ — 41.40, N — 10.10, F — не более 1.00.

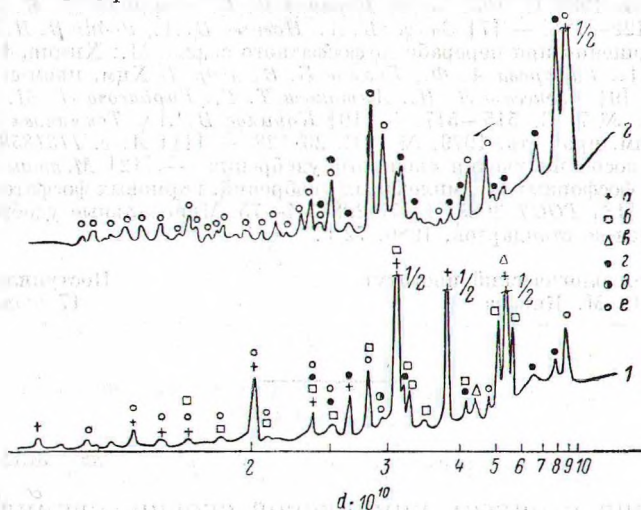


Рис. 2. Типичные рентгенограммы аммофоса (1), полученного доаммонизацией смеси фильтратов I и II, и его водонерастворимого остатка (2).

Фаза: а — $NH_4H_2PO_4$, б — $(NH_4)_2HPO_4$, в — $(NH_4)_2SO_4$, г — (Fe, Al) $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2F_3$, д — $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Для получения аммофоса, отвечающего по содержанию в нем азота требованиям ГОСТа 18918—85, из смешанных фильтратов I и II также необходимо проводить доаммонизацию смеси до достижения $pH=5.4-6.2$. При значениях $pH < 5.4$ конечный продукт (аммофос) содержит менее 10 мас% азота и не соответствует требованиям вышеуказанного ГОСТа. При увеличении значения $pH > 6.2$ содержание азота в удобрении возрастает до 13 мас% и более, что приводит к снижению его качества (уменьшается содержание $P_2O_{5\text{усв}}$). Указанный выше интервал значений pH донейтрализации смеси фильтратов позволяет получать из фосфоритного сырья Каратау аммофос марки «Б» высшего качества, содержащий 59—63 мас% питательных веществ и не более 1 % фтора [11]. При этом одновременно получается фторконцентрат, основным компонентом которого является кремнефторид натрия. Последний может быть переработан известными методами [7] на другие фторидные соединения. Рентгенограммы аммофосов, получаемых доаммонизацией смеси фильтратов I и II в интервале $pH=5.4-6.2$, идентичны, и одна из них представлена на рис. 2 (кривая 1). Согласно данным рентгенофазового анализа, в состав удобрения в основном входят дигидрофосфат и гидрофосфат аммония, моногидрат магнийаммонийфосфата и в небольших количествах сульфат аммония и комплексный фосфат-фторид состава (Fe, Al) $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2F_3$. Водонерастворимая часть этих аммофосов состоит главным образом из моногидрата магнийаммонийфосфата, а также фосфат-фторида металлов приведенного выше состава (рис. 2, кривая 2).

Выводы

1. Растворение аммофосного шлама в исходной ЭФК возрастает с повышением температуры.

2. Обесфторивание предварительно обогащенных по фтору растворов ЭФК приводит к снижению нормы осадителя (соды) при достижении той же степени обесфторивания.

3. Доаммонизация смеси фильтратов I и II приводит к получению аммофосов, содержащих 59—63 % питательных веществ (P_2O_5+N) и не более 1 % фтора.

4. Методами химического и рентгенофазового анализов установлен фазовый состав получаемого аммофоса.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Новиков А. А., Чуб И. Ф. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 4. С. 375—382. — [2] Овчинников В. И. // Хим. пром-сть. 1988. № 5. С. 259—264. — [3] Гуллер Б. Д., Шапкин М. А. // ЖПХ. 1988. Т. 61, № 2. С. 227—240. — [4] Печковский В. В., Гаврилюк Н. И., Мельникова Р. Я. и др. // ЖПХ. 1986. Т. 59, № 8. С. 1665—1670. — [5] Позин М. Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. Л.: Химия, 1983. С. 193. — [6] Церлинг В. В., Спирина Е. В. // Агрохимия. 1986. № 12. С. 122—124. — [7] Зайцев В. А., Новиков В. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 248 с. — [8] Зайцев В. А., Гафарова А. Ф., Громов Б. В. и др. // Хим. пром-сть. 1974. № 7. С. 523—526. — [9] Алексеева Л. И., Антонова Т. Г., Гирдасова Л. М. и др. // Хим. пром-сть. 1976. № 7. С. 515—517. — [10] Копылов В. А., Токмакова Т. В., Борисов В. М. // Хим. пром-сть. 1979. № 1. С. 26—28. — [11] А. с. 1131858 СССР, МКИ С05В7/00. — Способ получения сложного удобрения. — [12] Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с. — [13] ГОСТ 20851.1—75-20851.4—75. Минеральные удобрения. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1986. 72 с.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию
17 июля 1989 г.

УДК 539.234

© ЖПХ, № 3, 1990 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ КРЕМНИЙАЗОТНЫХ СЛОЕВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ МАТРИЦЕ

А. И. Клюйков, Ю. К. Ежовский

Создание новых диэлектрических покрытий на поверхности бинарных полупроводников является одной из важнейших задач микроэлектроники. В связи с этим изучение особенностей выращивания тонких пленок методом химической сборки, безусловно, является перспективным. Изучение роста элементоксидных [1] и элементазотных [2] структур, полученных на поверхности матрицы кремния этим методом, показало возможность синтеза тонких слоев с контролем их состава и толщины, вплоть до монослоя структурных единиц. Осуществление реакций хемосорбции азотсодержащего гидрида и галогенида кремния позволит, на наш взгляд, провести химическую сборку кремний-азотных слоев на предварительно активированной поверхности полупроводников группы A^3B^5 . Использование таких структур, возможно, приблизит решение задач совершенствования надежности и повышения быстродействия существующих полупроводниковых приборов.

В данной работе проводилось комплексное исследование состава и структуры кремнийазотных слоев, полученных на поверхности монокристаллических полупроводников Si, GaAs, InAs, InSb с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ путем попеременной хемосорбции паров аммиака и четыреххлористого кремния в вакуумируемой установке в интервале температур 200—400° при давлении остаточных газов не более $5 \cdot 10^{-1}$ Па. Синтез пленок осуществлялся аналогично процессу, описанному в работе [2]. Толщина синтезированных слоев контролировалась эллипсометрически. Измерения параметров Δ и ψ проводились на длине волны лазерного излучения 632.8 нм при угле падения луча 68°45'. Математическая обработка полученных данных и расчет толщины слоев осуществлялись на ЭВМ ЕС-1022 в приближении однослойной модели [3]. Состав хемосорбированных веществ анализировался по данным рентгеноэлектронных спектров (РЭС), полученных на установке ESCA—LAB-5 с использованием значений энергии связи для элементов из данных работы [4]. Информация о структуре синтезированных пленок была получена по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света.