

УДК 661.632.72

Л. М. ШЧАГРОУ, У. В. ПЯЧКОУСКИ, Я. Д. ДЗЮБА,
Л. І. ЛЯОНОВА, А. І. ЦЕЦЕРАУКОУ

АЦЭНКА МАГЧЫМАСЦІ ПРЫМЯНЕННЯ ХЛАРЫДАУ КАЛІЮ І МАГНІЮ ДЛЯ АТРЫМАННЯ ЎГНАЕННЯ ТЫПУ ТЭРМАФАСФАТУ

Для большасці кіслых глеб Беларусі перспектыўнымі ўгнаеннямі могуць быць тэрмафасфаты, якія валодаюць слабашчолачнымі ўласцівасцямі і змяшчаюць некаторыя карысныя кампаненты.

У работах [1—5] апісаны працэсы атрымання тэрмафасфату, які змяшчае, акрамя фосфару, калій або натрый. Аднак зыходнымі кампанентамі для яго прыгатавання служылі не хларыды, а больш каштоўныя карбанаты і сульфаты. Недахопам гэтых спосабаў з'яўляецца таксама неабходнасць прымянення цвёрдага аднавіцеля ці баластнага кампанента — кварцавага пяску.

У [6] паведамляецца аб магчымасці атрымання калій-кальцыевага пірафасфату, які ўтвараецца пры сплаўленні фасфарыту і хларыду калію. Ёсць патэнт [7] на спосаб атрымання калійнага тэрмафасфату ў вакууме з выкарыстаннем фасфарыту і карналіту. Магній-кальцыевы тэрмафасфат быў атрыман [8] пры тэрмічнай перапрацоўцы сумесі апатыту, карналіту і краменязёму. Прапанавана [9] атрымліваць магніевы фасфат узаемадзеяннем фасфарыту з сульфатам магнію.

Аднак ва ўсіх памянёных работах звесткі аб уплыве саставу шыхты, тэмпературы і працягласці працэсу спякання на ступень раскладання фасфарыту прыведзены недастаткова поўна. У літаратуры амаль адсутнічаюць канкрэтныя звесткі аб працэсе ўзаемадзеяння фасфарыту з хларыдамі калію і магнію без дабавак баластнага кампанента — краменязёму.

Дадзеная работа носіць пошукавы характар. У ёй разглядаецца ўплыў тэмпературы, працягласці працэсу спякання і суадносін зыходных кампанентаў на колькасць засваяльнага фосфару ў тэрмафасфаце, які атрымліваецца з фасфарытаў і хларыстых солей калію і магнію.

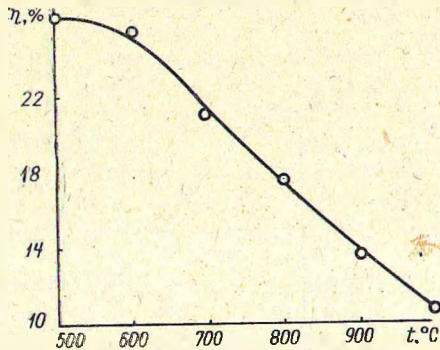
Методыка эксперымента. Аб'ектамі даследавання служылі кінгісепская фасфарытная мука (P_2O_5 агульная 28,7%, P_2O_5 лімоннарастваральная 8,1, СаО 41,3, F 1,9, CO_2 7,3, H_2O 0,3%) і яе сумесі з хларыстым каліем маркі х. ч., хларыстым магніем шасціводным маркі ч. д. а. і бязводным карналітам Салікамскага месцанараджэння ($MgCl_2$ 48,6%, $CaCl_2$ 0,2, KCl 42,8, NaCl 8,4%).

Методыка эксперымента заключалася ў тым, што зыходныя кампаненты ў зададзеных суадносінах старанна змешвалі і спякалі ў фарфоравых або карундавых тыглях. Спяканне ажыццяўлялі ў муфельнай печы. Тэмпературу працэса вызначалі пры дапамозе хромель-алюмелевай або плаціна-плацінародзіевай тэрмапар, падключаных да ЭПП-09. Пасля заканчэння доследу тыглі ахалоджвалі на паветры. У атрыманых прадуктах вызначалі агульную і лімоннарастваральную формы P_2O_5 па стандартных методыках [10]. Па адносінах колькасці лімоннарастваральнай

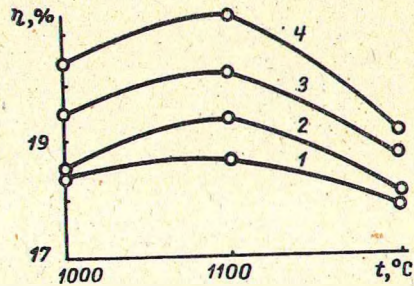
формы P_2O_5 да колькасці агульнага P_2O_5 вызначалі ступень ператварэння фосфару ў засваяльную форму (η).

Рэзультаты доследаў і іх абмеркаванні. Уплыў тэмпературы абпалу ўзораў кінгісепскай фасфарытнай мукі, якая не змяшчае дабавак, на колькасць лімоннарастваральнай формы P_2O_5 у прадуктах абпалу вывучалі ў інтэрвале тэмператур 500—1000° С.

Рэзультаты, прыведзеныя на рыс. 1, паказваюць, што пры павышэнні тэмпературы ад 500 да 1000° С ступень ператварэння P_2O_5 рэзка зніжа-



Рыс. 1. Залежнасць ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму ад тэмпературы абпалу фасфарытнай мукі ($\tau=1$ гадз)



Рыс. 2. Залежнасць ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму ад тэмпературы абпалу і суадносін $P_2O_5:K_2O$ для сумесі фасфарытнай мукі і хларыстага калію ($\tau=1$ гадз). Суадносіны $P_2O_5:K_2O$ у зыходнай сумесі: 1—1:1; 2—1:1,25; 3—1:1,5; 4—1:2

ецца — ад 28,2% у зыходнай фасфарытнай муцэ да 10,6% у фасфарытнай муцэ, прагрэтай да 1000°. Колькасць агульнага P_2O_5 у фасфарытнай муцэ пры гэтым павялічваецца за кошт страт пры абпале ад 28,7 да 31,0%, а колькасць лімоннарастваральнай формы P_2O_5 зніжаецца ад 8,1 да 3,3%.

Памяншэнне лімоннарастваральнай формы P_2O_5 пры награванні фасфарытнай мукі выклікана тым, што пры абпале разам з раскладаннем карбанатаў адбываецца, згодна з данымі [11], рэкрысталізацыя фасфарыту, які па сваёй структуры набліжаецца да фторапатыту, слаба растваральнаму ў арганічных кіслотах.

Залежнасць уплыву тэмпературы працэсу спякання і суадносін $P_2O_5:K_2O$ у зыходнай сумесі на колькасць засваяльнага фосфару ў гатовым прадукце (рыс. 2) вывучалі ў інтэрвале тэмператур 1000—1200° для сумесей фасфарытнай мукі і хларыстага калію з рознымі суадносінамі $P_2O_5:K_2O$.

Пры тэмпературах 1000—1200° страты вагі пры праграванні для сумесей з рознымі суадносінамі $P_2O_5:K_2O$ складалі ад 10—14 да 38—54%. Такія значныя страты тлумачацца раскладаннем карбанатаў, якія змяшчаюцца ў фасфарыце, і ў асноўным сублімацыяй хларыстага калію пры высокіх тэмпературах. Колькасць агульнага P_2O_5 (у залежнасці ад суадносін $P_2O_5:K_2O$ у зыходнай сумесі) пры розных тэмпературах складала 17—25%, лімоннарастваральнага — 3,2—4,5%. Пры павышэнні тэмпературы да 1100° ступень ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму (рыс. 2) крыху павялічваецца, а затым пры тэмпературы 1200° зніжаецца.

Максімальная ступень ператварэння для сумесей з рознымі суадносінамі $P_2O_5:K_2O$ пры тэмпературы 1100° складала 18,7—21,3%, г. зн. ступень ператварэння фосфару ў засваяльную форму вельмі нізкая. Гэ-

та, відаць, тлумачыцца нязначнай скорасцю хімічнага ўзаемадзеяння хлорыстага калію і фасфарытнай мукі ў працэсе спякання ў інтэрвале вывучаемых тэмператур. Акрамя таго, сублімацыя хлорыстага калію адбываецца хутчэй, чым узаемадзеянне паміж кампанентамі шыхты.

Вядома, што апатытавая структура фасфарыту разбураецца пры тэмпературы вышэй 1400°, у выніку чагэ фасфарыт становіцца больш рэакцыйназдольным [3]. Аднак пры такіх высокіх тэмпературах прысутнасць значнай колькасці хлорыстага калію ў цвёрдай фазе малаверагодная.

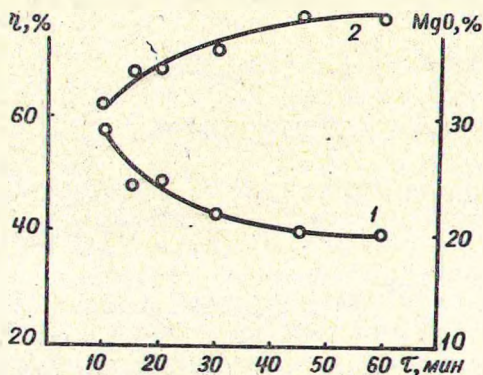


Рис. 3. Залежнасць ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму ад колькасці ўтварыўшагася MgO і працягласці спякання пры 1000°:

1 — ступень ператварэння P_2O_5 ; 2 — колькасць свабоднага MgO у тэрмафасфаце

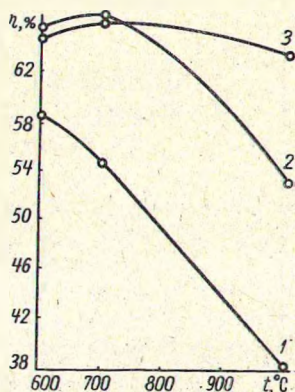


Рис. 4. Залежнасць ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму ад тэмпературы абпалу і суадносін фасфарытнай мукі і карналіту ў зыходнай сумесі ($\tau=1$ гадз). Суадносіны фасфарытнай мукі і карналіту:

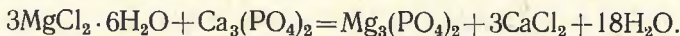
1—1:1,5; 2—1:2; 3—1:2,5

Эксперыментальна было ўстаноўлена, што павелічэнне працягласці спякання ў інтэрвале ад 10 да 300 *мін* істотна не ўплывала на велічыню ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму.

Вывучэнне ўплыву суадносін зыходных кампанентаў на колькасць засваяльнага фосфару ў гатовым прадукце праводзілі для сумесей фасфарытнай мукі і хлорыстага калію з суадносінамі $P_2O_5 : K_2O$, роўнымі 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:2. Пры разглядзе рэзультатаў доследаў, прыведзеных на рис. 2, відаць, што з павелічэннем колькасці хлорыстага калію ў сумесі ступень ператварэння P_2O_5 павялічваецца нязначна. Пры тэмпературы 1100° і суадносінах $P_2O_5 : K_2O$, роўных 1:1 (рис. 2, крывая 1), ступень ператварэння была роўнай 18,7%, а пры суадносінах 1:2 яна павялічвалася да 21,3% (рис. 2, крывая 4).

Аднак трэба адзначыць, што павелічэнне хлорыстага калію ў сумесі вядзе да памяншэння колькасці агульнага P_2O_5 у прадукце.

Другая серыя доследаў была пастаўлена¹ з мэтай вывучэння ўзаемадзеяння фасфарыту з хлорыстым магніем. Зыходную сумесь фасфарытнай мукі і шасціводнага хлорыстага магнію падвяргалі спяканню пры 1000° на працягу 1 гадз. Хлорыстага магнію пры гэтым уводзілі на 50% больш стэхіяметрыч згодна з ураўненнем



¹ У эксперыментальнай частцы работы прымала ўдзел Л. Р. Царыкевіч.

Для памяншэння гідролізу хларыстага магнію, які інтэнсіўна ідзе пры выдаленні апошніх дзвюх малекул крышталізацыйнай вады [12], у зыходную сумесь дабаўлялі хларысты амоній, вагавая колькасць якога была роўнай колькасці хларыстага магнію.

Рэзультаты праведзеных доследаў прыведзены на рыс. 3. З рысунка відаць, што з павелічэннем часу спякання ступень пераходу P_2O_5 у засваяльную форму памяншаецца. Вывучэнне колькасці свабоднага вокісу магнію ва ўтварыўшыхся прадуктах рэакцыі паказала, што памяншэнне ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму адбываецца адначасова з павелічэннем колькасці MgO у тэрмафасфаце. З'яўленне свабоднага вокісу магнію, акрамя даных хімічнага аналізу, было пацверджана рэзультатамі рэнтгенаграфічнага даследавання.

У трэцяй серыі доследаў ставілі мэтай вывучэнне ўзаемадзеяння фасфарытнай мукі з карналітам — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Для папярэджання гідролізу хларыстага магнію, які адбываецца пры награванні карналіту, у доследах быў выкарыстан тэхнічны бязводны карналіт.

На рыс. 4 прыведзены даныя аб уплыве тэмпературы спякання і розных суадносін фасфарыту да карналіту на ступень ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму.

Нязначнае павелічэнне ступені ператварэння P_2O_5 у інтэрвале тэмператур $600-700^\circ$ для суадносін фасфарыт : карналіт, роўных $1 : 2$ і $1 : 2,5$, тлумачыцца працягам працэсу ўтварэння кальцый-магніевага фасфату, які існуе, па даных [8], да тэмпературы 800° . Далейшае павышэнне тэмпературы да 1000° прыводзіць (рыс. 4) да раскладання ўтварыўшагася пры больш нізкіх тэмпературах кальцый-магніевага тэрмафасфату. Трэба адзначыць, што гэта раскладанне адбываецца менш поўна пры наяўнасці большай колькасці карналіту ў зыходнай сумесі (рыс. 4, крывая 3). Даныя рысунка паказваюць, што з павелічэннем суадносін фасфарыт : карналіт ступень ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму павялічваецца да $63,7-66,0\%$.

Увядзенне большай колькасці карналіту ў зыходную сумесь зніжае колькасць агульнага P_2O_5 у атрымліваемым тэрмафасфаце. Так, пры суадносінах фасфарыт : карналіт, роўных $1 : 2,5$, колькасць агульнага P_2O_5 у гатовым прадукце не перавышае 10% . Аднак паніжэнне колькасці фосфару ў тэрмафасфаце кампенсуецца тым, што дадаткова ўводзяцца два карысных для раслін кампаненты — калій і магній.

Вывады

1. Ажыццяўляць працэс атрымання калійнага тэрмафасфату з сумесі фасфарыту і хларыстага калію пры тэмпературах да 1200° уключна тэхналагічна неэтазгодна з-за малой ступені ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму.

2. Гідроліз хларыду магнію, які ідзе пры абязводжванні яго шасціводнага крышталегідрату, адмоўна ўплывае на працэс утварэння магніевага тэрмафасфату.

3. Найбольш перспектыўным кампанентам для атрымання каліева-магніевага тэрмафасфату з'яўляецца карналіт. Пры спяканні фасфарыту з карналітам пры 700° і суадносінах фасфарыт : карналіт, роўных $1 : 2$, ступень ператварэння P_2O_5 у засваяльную форму перавышае 65% .

Літаратура

1. Бектуров А. Б. Исследование химии и химической технологии термофосфатов. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1947.
2. Постников Н. Н., Ионасс А. А. Химическая наука и промышленность, 1, № 2, 150, 1956.
3. Вольфович С. И., Илларионов В. В., Ионасс А. А., Ремен Р. Е. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. Изд. «Химия», 1964.
4. Bobrownicki W., Kubicki J. Przem. chem., 41, № 12, 699, 1962.
5. Liteanu C., Masarovicu D. Studii si cercelari chim. Acad. RPR Fil. Cluj., 14, № 1, 93, 1963.
6. Удобрения. Производство и применение минеральных удобрений. Перевод с англ., под ред. проф. А. В. Петербургского. М., изд. «Колос», 1965.
7. Israel M. Франц. патент кл. C01B, № 1357629, 1964.
8. Schroeder J., Stawski K. Przem. chem., 42, № 9, 494, 1963; 44, № 6, 320, 1965.
9. Blumberg R., Zavis S., Baniel A. Франц. патент кл. C01f, № 1374913, 1964.
10. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошеревич Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат, 1963.
11. Озеров Р. П., Гриншпан Л. Б., Бушинский Г. И., Куперман М. Е. ЖПХ, 37, № 4, 716, 1964.
12. Войницкий А. И. Труды Всесоюзного алюминиево-магниевого института, № 11—12, 124, 1935.

*Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова*

*Поступило в редакцию
24.III 1967*