

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, А. А. ЧЕЛНОКОВ, Н. П. САДЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМОФОСФАТА

Термофосфаты — продукты высокотемпературной переработки природных фосфатов в смеси с песком, известняком, щелочными солями и другими соединениями. Они содержат, как правило, несколько полезных компонентов и обладают рядом ценных качеств: не гигроскопичны, не слеживаются при хранении, хорошо рассеиваются. Содержание усвояемой пятиокси фосфора в термофосфатах обычно больше, чем в простом суперфосфате, оно колеблется от 20 до 35% в зависимости от состава исходного фосфата и количества вводимых добавок.

Удобрения типа термофосфатов, как правило, содержат полезные компоненты в основном в лимоннорастворимой форме и лишь частично в цитратнорастворимой форме. Удобрения такого типа особенно удобны для применения в районах Прибалтики и Белоруссии, где значительная часть почв нуждается в физиологически щелочных удобрениях. По агрохимической эффективности термофосфаты не уступают простому суперфосфату [1].

Технология производства удобрений типа термофосфатов относительно проста. Для переработки на термофосфаты пригодны фосфориты различных месторождений, содержащие значительное количество примесей и малоприспособные для производства экстракционной фосфорной кислоты или двойного суперфосфата.

Работ, посвященных получению калийсодержащих термофосфатов, опубликовано довольно много. В ряде исследований и патентов для перевода природных фосфатов в усвояемую форму рекомендуют применять смесь сульфата калия и угля [2—5]. Однако систематических исследований процесса получения термофосфата из оболочковых фосфоритов, по-видимому, не проводилось: в литературе о таких работах не сообщается.

Нами исследован процесс получения калийсодержащего термофосфата путем спекания фосфоритной муки с сульфатом калия и углем в присутствии водяного пара. Мы использовали: кингисеппскую фосфоритную муку (P_2O_5 общая 28,7, P_2O_5 лимоннорастворимая 8,1, CaO — 41,3, F — 1,9, CO_2 — 7,3, SiO_2 — 15,1, H_2O — 0,3%), сульфат калия марки ЧДА и активированный уголь марки БАУ. В качестве добавок применяли окись бора и двуокись марганца квалификации «чистый».

Фосфоритную муку смешивали с углем и смесь пропитывали раствором сульфата калия. Полученную пасту сушили при 430°K в продолжении 2 час. Высушенную смесь помещали в лодочки; последние устанавливали в фарфоровую трубку, находящуюся в горизонтальной трубчатой электропечи. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой и поддерживали постоянной в интервале 1173—1523°K с помощью регулирующего электронного потенциометра. Для ускорения насыщения сульфата калия углем через трубку пропускали азот, насыщенный водяным паром. Азот из баллона проходил маностат, реометр для измерения скорости газа и два барботажных испарителя,

заполненных дистиллированной водой. Испарители помещались в термостате. Количество подаваемой воды определяли скоростью азота и температурой в испарителях, причем, оно в большинстве опытов в 20—30 раз превышало стехиометрически необходимое по уравнению:



Газ на выходе из реакционной трубки проходил последовательно три поглотителя, заполненные растворами ацетата цинка, перекиси водорода и гидроксида бария для улавливания сероводорода, двуокиси серы

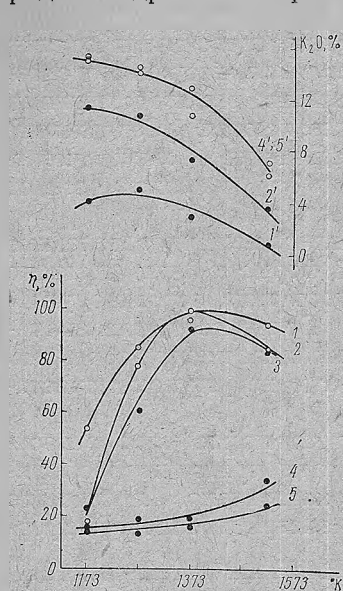


Рис. 1. Влияние температуры спекания на степень превращения P_2O_5 в лимоннорастворимую форму (η) и содержание окиси калия для различных шихт.

Продолжительность спекания 90 мин., коэффициент избытка водяного пара 25, исходное молярное соотношение

$\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{C}$:
1 — 1:0,5:3; 2 — 1:1,0:3; 3 — 1:1,25:3;
4 — 1:1,5:3; 5 — 1:1,5:4.

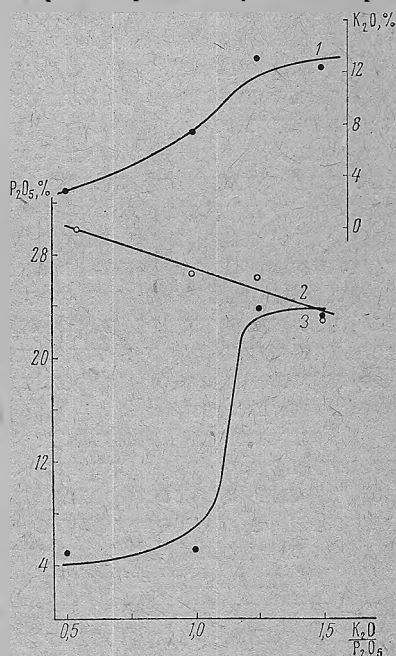


Рис. 2. Зависимость состава термофосфата от молярного соотношения $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ в шихте.

Температура 1373° К, продолжительность спекания 90 мин., коэффициент избытка водяного пара 25:

1 — содержание K_2O ; 2, 3 — содержание общей и лимоннорастворимой P_2O_5 соответственно.

и углекислого газа соответственно. Спекание продолжалось большей частью 90 мин. После опыта лодочки извлекали и охлаждали на воздухе. Содержимое лодочек анализировали на содержание общей пятиокиси фосфора, лимоннорастворимой P_2O_5 [6] и калия. Анализы на калий выполняли на планетном фотометре [7]. В ряде случаев термофосфат подвергали рентгенофазовому анализу и исследовали методом инфракрасной спектроскопии.

Повышение температуры спекания до 1373° К приводит к значительному увеличению степени превращения пятиокиси фосфора в лимоннорастворимую форму, при дальнейшем росте температуры до 1523° К степень превращения заметно снижается (рис. 1, кривые 3—5). В случае низкого содержания сульфата калия в шихте степень превращения возрастает с повышением температуры, оставаясь невысокой

(кривые 1, 2). Содержание калия* в продукте уменьшается с ростом температуры вследствие испарения его соединений, особенно резкое уменьшение наблюдается при повышении температуры с 1373 до 1523°K (кривые 1', 2', 4', 5').

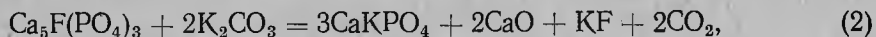
С ростом температуры возрастают скорость восстановления сульфата калия по реакции (1) и скорость взаимодействия образовавшегося карбоната с фосфатом, одновременно с повышением температуры увеличивается и скорость испарения соединений калия, что приводит к уменьшению степени превращения в лимоннорастворимую форму. Одновременное влияние на процесс этих факторов обуславливает наличие максимума на кривых степень превращения — температура (см. рис. 1). Очевидно, оптимальная температура процесса 1373°K.

Содержание лимоннорастворимой пятиокиси фосфора в термофосфате (следовательно, и степень превращения P_2O_5) резко возрастает с увеличением количества сульфата калия в шихте (рис. 2, кривая 1). Так, при отношении $K_2O : P_2O_5$ равном 0,5 и 1,0 содержание P_2O_5 лимоннорастворимой не превышает 5,3%, увеличение количества сульфата калия в шихте до отношения

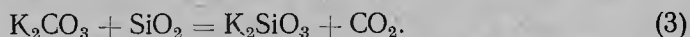
$$K_2O : P_2O_5 = 1,25 \div 1,5$$

приводит к росту содержания лимоннорастворимой пятиокиси фосфора до 23,8—23,2%. Одновременно увеличивается содержание калия в продукте (кривая 3) до 13,0—12,4%. Концентрация общей пятиокиси фосфора в термофосфате линейно уменьшается с ростом количества введенного в шихту сульфата калия (кривая 2').

Разложение фторапатита природного фосфата происходит по суммарному уравнению:



в соответствии с которым на 1 моль P_2O_5 необходимо вводить в шихту 0,66 моля K_2O . Фактический расход соединений калия значительно выше вследствие потерь из-за испарения и вследствие возможности взаимодействия карбоната калия с кремнеземом.



Установлено, что для достижения высокой степени превращения пятиокиси фосфора (93—98%) необходимо вводить в шихту сульфат калия до соотношения $K_2O : P_2O_5$ не менее 1,25. Потери калия вследствие испарения при 1373°K составляют 20—30%. Калий, связанный с силикатами, находится в лимоннорастворимой форме и в потери не входит. Заметный унос соединений калия при получении термофосфата не повлияет на расход сульфата калия, так как уносимые соединения калия могут быть выделены в электрофильтрах или водной промывкой отходящего газа и возвращены в процесс.

Степень превращения пятиокиси фосфора в лимоннорастворимую форму (η) за время нагревания печи до 1373° (скорость нагрева 9° в минуту) достигает 43,5%. После спекания в продолжение 30—45 мин. она увеличивается до 88%, дальнейшая термообработка мало влияет на степень превращения (рис. 3).

* Содержание калия везде дается в пересчете на окись калия.

Очевидно, оптимальная продолжительность спекания при 1373°К для кингисеппской фосфоритной муки равна 30—45 мин.

Эффективность процесса термообработки шихты зависит от количества водяного пара. Степень превращения пятиоксида фосфора в лимоннорастворимую форму возрастает с увеличением коэффициента избытка водяного пара (рис. 4).

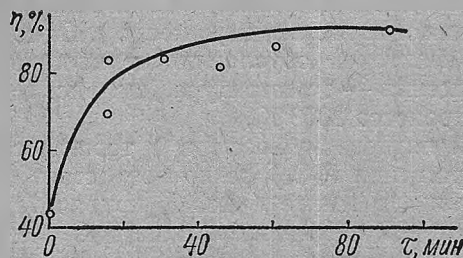


Рис. 3. Зависимость степени превращения пятиоксида фосфора в лимоннорастворимую форму (η) от продолжительности спекания.

Температура 1373° К, молярное соотношение в шихте $P_2O_5:K_2O:C=1:1,5:4$.

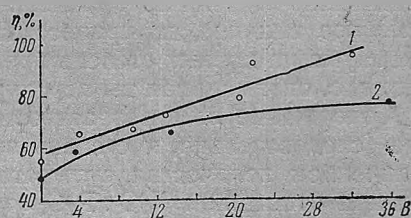


Рис. 4. Влияние избытка водяного пара на степень превращения P_2O_5 в термофосфате (η).

Температура 1373° К, длительность спекания 90 мин. B — коэффициент избытка водяного пара; молярное соотношение в шихте: 1 — 1:1,5:4; 2 — 1:1,25:3.

Избыток водяного пара ускоряет восстановление сульфата калия до карбоната по уравнению (1). Он способствует удалению фтора и разрушению кристаллической решетки фторапатита [8], поэтому в его присутствии степень превращений пятиоксида фосфора в усвояемую форму значительно возрастает. Для шихты с соотношением $P_2O_5:K_2O:C=1:1,5:4$ при 1373°К и коэффициенте избытка водяного пара 22 и выше степень превращения достигает 93,0—94,5% (рис. 4, кривая 1).

Значительный интерес представляет вопрос о влиянии добавок микроэлементов на качество термофосфата. Введение окиси бора в шихту снижает степень превращения P_2O_5 (рис. 5, кривая 1) и содержание лимоннорастворимой окиси калия (кривая 1'). Вероятно, окись бора связывает часть окиси калия в нерастворимые силикобораты, не взаимодействующие с фосфатами, вследствие чего уменьшается степень превращения пятиоксида фосфора.

Двуокись марганца, введенная в количестве до 10% от веса фосфоритной муки, практически не влияет на степень превращения P_2O_5 (рис. 5, кривая 2), содержание лимоннорастворимой окиси калия в термофосфате при этом возрастает с 11,6 до 13,8% (кривая 2). Марганец — весьма важный микроэлемент, необходимый для многих сельскохозяйственных культур, поэтому введение двуокиси марганца в термофосфат должно значительно улучшить его агрохимическую эффективность.

Для выяснения химизма процесса и в случае внедрения данного метода получения термофосфата в промышленность очень важно установить влияние различных факторов на состав образующейся газовой фазы. По результатам анализа отходящего газа вычисляли распределение серы между двуокисью серы, сероводородом и парами серы, а также распределение углерода между окисью и двуокисью углерода. В расчетах учитывали углекислый газ, выделяющийся при прокалке фосфоритной муки, и уголь, внесенный с шихтой.

С повышением температуры до 1523°K доля серы, связанной в сероводород, почти линейно растет (рис. 6, кривая 2), а доля серы, связанной в двуокись серы, практически не изменяется (кривая 3), так же как и доля углерода, связанного в двуокись углерода (кривая 1).

Количество углекислого газа в отходящем газе мало отличается от количества его, выделяющегося при диссоциации карбонатов фосфоритной муки. Очевидно, при взаимодействии сульфата калия с углем и водяным паром углерод окисляется в основном до окиси углерода.

Значительное влияние на состав газовой фазы оказывает соотношение между углем и сульфатом калия. Увеличение количества угля в смеси приводит к росту доли серы, связанной в сероводород (рис. 7, кривая 2); доля серы, связанной в двуокись серы, при этом уменьшается (кривая 3). С ростом отношения $C : K_2SO_4$ в шихте уменьшается содержание углекислого газа (кривая 1).

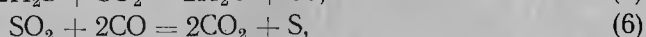
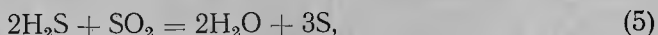
На основании вышеизложенного можно заключить, что восстановление сульфата калия протекает в несколько стадий, уравнение (1) отражает только исходное и конечное состояние системы. Наиболее вероятно, что в присутствии водяного пара основным продуктом восстановления является карбонат калия. Химический анализ продуктов на различных стадиях протекания процесса показал, что содержание сульфидов в них очень мало, а карбонаты исчезают только в конце процесса. Карбонат калия реагирует с фторапатитом по реакции (2).

Одновременно водяной пар реагирует с углем с образованием окиси углерода и водорода, которые, по-видимому, участвуют в процессе восстановления сульфата калия.



Карбонат калия взаимодействует с кремнеземом по реакции (3), образующийся силикат калия также может реагировать со фторапатитом. В результате последней реакции появляются калийкальциевый фосфат и силикат кальция. Рентгенофазовый анализ продуктов показал отсутствие в них α -кварца, содержавшегося в исходной фосфоритной муке.

На выходе из реакционной зоны возможно протекание побочных процессов, в результате которых образуется элементарная сера:



Количество элементарной серы в газе уменьшается с повышением температуры процесса.

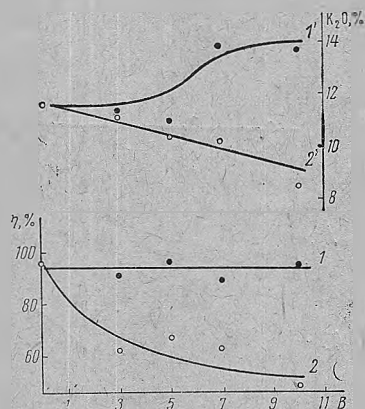


Рис. 5. Влияние добавок окислов бора и марганца на степень превращения P_2O_5 (η) и содержание окиси калия в термофосфате. Температура 1373°K, длительность спекания 90 мин., коэффициент избытка водяного пара 30, исходное молярное соотношение $P_2O_5 : K_2O : C = 1 : 1.5 : 4$. B — количество введенных окислов в процентах от веса фосфорита; 1 и 2 — окись бора и двуокись марганца соответственно.

Повышение температуры увеличивает содержание в газе окиси углерода и водорода, образующихся по реакции (4). Высокое содержание водорода ускоряет протекание реакций (6, 7), идущих с образованием сероводорода, чем объясняется рост доли сероводорода в газе (см. рис. 6).

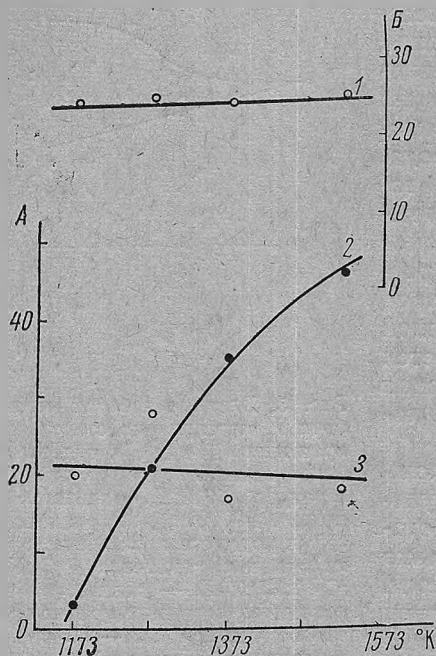


Рис. 6. Зависимость состава газовой фазы от температуры: А — распределение серы между SO_2 (3) и H_2S (2), %; Б — доля углерода, связанного в CO_2 (1), %.

Длительность опыта 90 мин., коэффициент избытка водяного пара 25, молярное соотношение в шихте $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{C} = 1:1,5:3$.

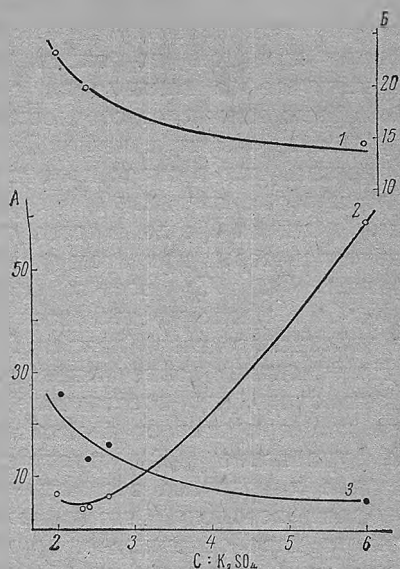


Рис. 7. Зависимость состава газовой фазы от молярного отношения $\text{C}:\text{K}_2\text{SO}_4$ в шихте:

А — распределение серы между SO_2 (3) и H_2S (2), %; Б — доля углерода, связанного в CO_2 (1), %.

Температура 1373°K , длительность спекания 90 мин. Коэффициент избытка водяного пара 25.

Образование окиси углерода и водорода по реакции (4) облегчается с повышением количества угля в смеси, поэтому с ростом отношения $\text{C}:\text{K}_2\text{SO}_4$ увеличивается доля сероводорода и уменьшается доля двуокиси серы и двуокиси углерода в отходящем газе (см. рис. 7).

Вследствие сложности состава конечного продукта инфракрасные спектры поглощения и рентгенофазовый анализ термофосфата не позволили установить наличие каких-либо индивидуальных соединений. Вероятно, продукт представляет собой твердый раствор различных фосфатов и силикатов.

Выводы

1. Исследован процесс получения калийсодержащего термофосфата при переработке смеси кингисеппской фосфоритной муки с сульфа-

том калия и углем в атмосфере водяного пара в интервале 1173—1523°К.

2. Степень превращения пятиоксида фосфора в лимоннорастворимую форму растет с увеличением содержания сульфата калия в смеси, с повышением температуры до 1373°К, с увеличением количества подаваемого водяного пара и при увеличении длительности спекания до 30—45 мин.

3. Переработкой шихты, содержащей 100 в. ч. фосфоритной муки, 53 в. ч. сульфата калия и 10 в. ч. угля в оптимальных условиях (спекание при 1373°К в продолжение 30—45 мин. и при коэффициенте избытка водяного пара не менее 22), получен термофосфат состава: общей P_2O_5 23,5—27,0%, из которой 93—97% находится в усвояемой форме; K_2O 10,8—12,4% и сульфатной серы 0,6—1,5%.

Литература

- [1] Н. Н. Постников, А. А. Ионасс. Химич. наука и пром., 1, 2, 150 (1956). [2] А. Б. Бектуров, В. А. Тимофеева. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 5, 102 (1953). [3] Уэсуги Синтаро, Араи Сю. Японский пат. № 828 от 13.02.1958; Реф. ж. «Химия», 2Л126П (1964). [4] G. Gloss. Пат. США № 2912317 от 10.11.1959; Реф. ж. «Химия», 24, 97173П (1960). [5] А. Г. Гаврилов. Изв. вузов. Хим. и химич. технол., 4, 3, 437 (1961). [6] Ф. Кельман, Е. Бруцкус, Р. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1963. [7] Н. Полуэктов. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1959. [8] С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, А. А. Ионасс, А. Л. Малый, Р. Е. Ремен. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М.—Л., 1964.