

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, А. А. ЧЕЛНOKOV

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛУЧЕНИЯ
КАЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМОФОСФАТА

Термофосфаты привлекают внимание исследователей вследствие относительной простоты их производства, отсутствия расхода дефицитных кислот и отходов производства.

Большой интерес представляет производство калийсодержащих термофосфатов. Входящие в их состав два полезных компонента обуславливают высокую агрохимическую эффективность. Хотя процесс получения термофосфатов с использованием смеси фосфатов с углем и сульфатом калия изучался рядом исследователей [1—3], химизм взаимодействия фосфоритов с сульфатом калия и углем в присутствии водяного пара недостаточно ясен.

Процессы, протекающие при нагревании смеси кингисеппской фосфоритной муки, сульфата калия (ХЧ) и угля (БАУ), исследовались методами термографии, химического и рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Кингисеппская фосфоритная мука имела следующий состав: P_2O_5 общ. — 28,7%, P_2O_5 лим.р. — 8,1, СаО—41,3, MgO — 2,6, F — 1,9, CO_2 — 7,2, SiO_2 — 15,1, влага — 0,3%. При нагревании ее до температуры 1273°K содержание усвояемой P_2O_5 снижается до 3,3%, однако карбонаты полностью не разлагаются (по данным ИК-спектров), так как часть их входит в состав фосфатного вещества.

Термографические исследования проводились на дериватографе [4]. Исследуемые вещества в количестве 600—650 мг нагревались в тиглях с крышками со скоростью 10° в минуту.

ИК-спектры снимались на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 А с призмой NaCl. Исследуемые образцы смешивались с бромистым калием и прессовались в таблетки.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на аппарате УРС-50ИМ с ионизационной камерой. Съемка велась на медном излучении при напряжении 35 кВ и токе 10 мА.

Термографическое изучение смесей фосфоритной муки с углем показало, что введение угля мало влияет на температурные пределы эндо- и экзотермических процессов, наблюдающихся в фосфоритной муке.

При нагревании последовательно протекают процессы удаления влаги, окисления угля, в интервале температур 840—1020°K происходит разложение карбоната магния, а при температуре 1020—1200°K диссоциирует карбонат кальция. В условиях термографических исследований при нагревании до 1300°K восстановления фосфата углеродом не наблюдается.

Исследования смесей кингисеппской фосфоритной муки с сульфатом калия подтвердили, что до температуры 1300°K сульфат калия не взаимодействует с фосфатами [2].

На дериватограмме смеси фосфоритной муки, сульфата калия и угля (молярное соотношение $P_2O_5: K_2O:C=1:1,5:4$) виден ряд эндо- и экзо-

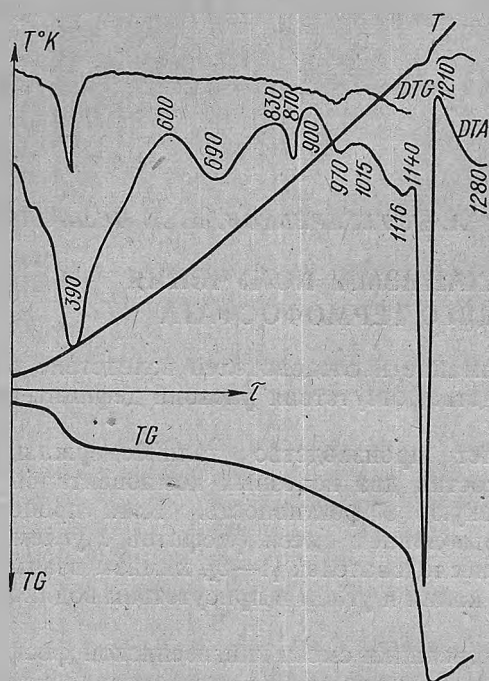
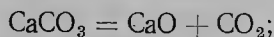
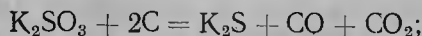
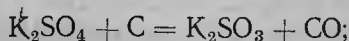
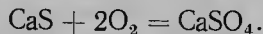
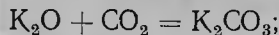


Рис. 1. Дериватограмма смеси кингисеппской фосфоритной муки, сульфата калия и угля (молярное соотношение $P_2O_5:K_2O:C=1:1.5:4$). Навеска 650 мг, скорость нагрева 10° в мин. Чувствительность по ДТА — $1/5$; DTG — $1/10$; TG — 200 мг; τ — время; TG — изменение веса.

термических эффектов (рис. 1). Адсорбированная влага удаляется в основном до температуры $450^\circ K$. При нагревании до $690^\circ K$ наблюдается экзоэффект, обусловленный выгоранием органических примесей из фосфоритной муки. При дальнейшем повышении температуры происходит окисление угля и одновременно протекает ряд эндотермических процессов. Эндоэффект с минимумом при $870^\circ K$ вызван модификационными переходами кварца и сульфата калия [5]. В интервале температур $900-1015^\circ K$ диссоциирует карбонат магния. При дальнейшем повышении температуры начинается диссоциация карбоната кальция. Глубокий минимум на кривых DTA и DTG в интервале $1140-1210^\circ K$ (рис. 1) обусловлен эндотермическими процессами восстановления сульфата калия. Возможно протекание ряда реакций, идущих с поглощением тепла и уменьшением веса системы:



Эндотермический процесс резко сменяется процессом экзотермическим, идущим с увеличением веса. Наиболее вероятно, что продукты реакции первой стадии реагируют с углекислым газом и кислородом из атмосферы печи.

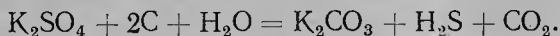


Термографический анализ показывает, что восстановление сульфата калия углем в основном происходит в интервале $1140-1300^\circ K$.

Дальнейшие исследования проводились при нагревании смеси фосфоритной муки, сульфата калия и угля в лодочках, помещенных в горизонтальную трубчатую электропечь. Через реакционное пространство пропускался азот, насыщенный водяным паром.

Водяной пар ускоряет процесс образования термофосфата, так как

в его присутствии облегчается удаление фтора и разрушение кристаллической решетки фторапатита [6], восстановление сульфата калия с образованием поташа. Водяной пар подавался в количестве большем в 25—30 раз, чем стехиометрический расход по уравнению



Продукт анализировался на P_2O_5 общ [7], P_2O_5 лим.р [8], K_2O , CO_2 и серу; в отходящем газе определялись H_2S и SO_2 [9].

Лучшие результаты по степени превращения P_2O_5 в лимонно-растворимую форму получены при молярном соотношении $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} : \text{C} = 1 : 1,5 : 4$; дальнейшие результаты приводятся для этого состава.

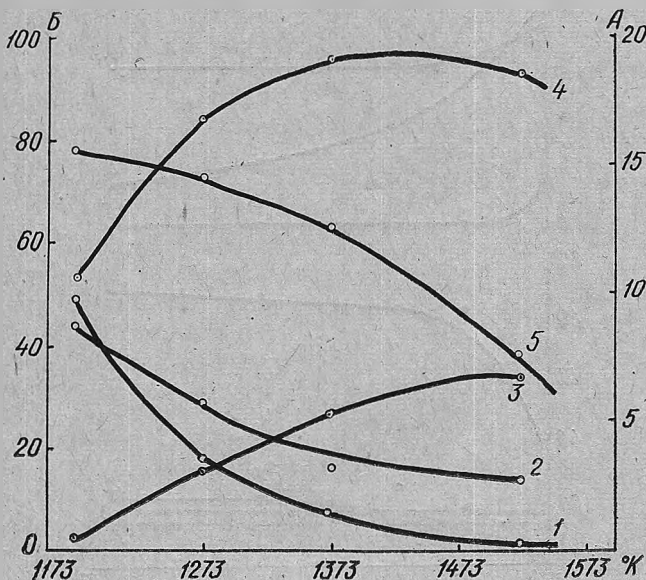


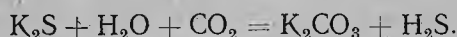
Рис. 2. Зависимость состава продукта и распределения серы от температуры процесса:

A — содержание окиси калия в продукте (кривая 5), %, B — степень превращения в лимоннорастворимую форму (кривая 4) и распределение серы, %; 1, 2, 3 — распределение серы между продуктом, сероводородом и двуокисью серы. Длительность опыта 90 мин.

С ростом температуры до 1373°K степень превращения (СП) пятокси фосфора в лимонно-растворимую форму возрастает до 95%; при дальнейшем повышении температуры она снижается до 92%. Снижение СП при температуре 1523°K объясняется значительным уносом соединений калия (рис. 2, кривая 5) вследствие испарения. Уменьшение содержания калия в реакционной смеси приводит к уменьшению степени разложения исходного фосфата.

Повышение температуры процесса изменяет состав продукта и газовой фазы. Доля сульфидной серы, остающейся в термофосфате, резко уменьшается с ростом температуры (рис. 2, кривая 1), что свидетельствует об увеличении скорости и полноты восстановления сульфата.

Содержание сульфидной серы в продукте мало зависит от температуры и не превышает десятых долей процента. Очевидно, сульфиды, образующиеся при восстановлении сульфата калия, практически полностью реагируют с водяным паром и углекислым газом с образованием поташа



Рост температуры реакции вызывает уменьшение доли серы, связанной в сероводород, и увеличение доли серы, пошедшей на образование двуокиси серы. Такая зависимость вызвана, по-видимому, ростом количества выделяющегося углекислого газа, например, по реакции:



Углекислый газ далее взаимодействует с сероводородом

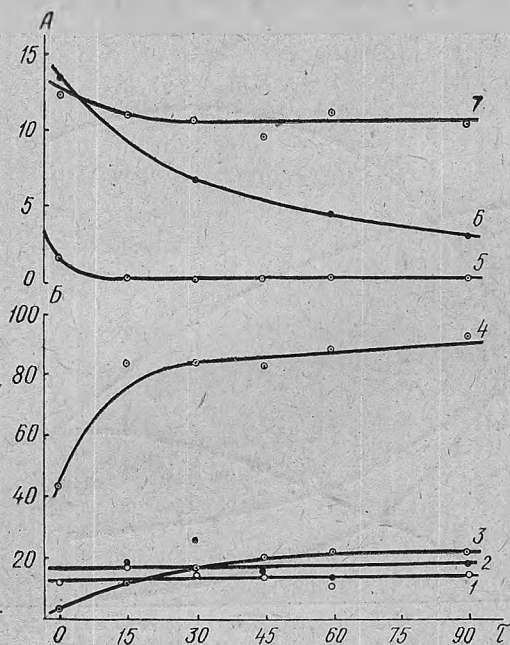


Рис. 3. Зависимость состава продукта и распределения серы и углерода от продолжительности опыта:

А — содержание в продукте окиси калия (кривая 7), углекислого газа (кривая 6) и сульфидной серы (кривая 5), %; Б — степень превращения в лимонно-растворимую форму (кривая 4) и распределение серы и углерода в газовой фазе, %; τ — время, мин; 1, 3 — доля серы, перешедшей в газовую фазу в виде H_2S и SO_2 соответственно; 2 — доля углерода, выделившегося в газовую фазу в виде CO_2 .

Значительный интерес представляет изменение состава твердой фазы и состава газа во времени. По мере увеличения длительности термообработки смеси фосфоритной муки с сульфатом калия и углем степень превращения P_2O_5 в лимонно-растворимую форму резко возрастает в первые 15 мин, дальнейшая обработка мало влияет на СП (рис. 3, кривая 4). Важно отметить, что за время нагревания реакционной смеси до температуры опыта (1373°K) СП достигает 43%. Увеличение степени превращения P_2O_5 сопровождается уменьшением содержания в продукте карбонатов (рис. 3, кривая 6) и, соответственно, увеличением доли углерода, найденного в газовой фазе в виде углекислого газа (кривая 3). Содержание сульфатов в смеси за время нагревания до температуры опыта уменьшается до 1,5% и с увеличением длительности опыта снижается до 0,2—0,3%. Содержание сульфидной серы в термофосфате не превышает 0,1%.

В данной серии опытов распределение серы между сероводородом и двуокисью серы практически постоянно (рис. 3, кривые 1 и 2).

ИК-спектры реакционной смеси значительно изменяются с увеличением длительности обработки. В спектре исходной смеси видны три области поглощения: $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения воды и карбонат-иона; интенсивный пик в интервале $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, обусловленный наложением полос поглощения сульфат- и фосфат-ионов и слабая полоса около 920 см^{-1} , связанная с поглощением силикат-иона α -кварца (рис. 4, кривая 1).

После нагрева реакционной смеси до температуры 1373°K спектр приобретает диффузный характер, что связано с усложнением состава реакционной массы и образованием твердых растворов (кривая 2).

Увеличение длительности обработки до 15 мин приводит к незначительной детализации ИК-спектра. Заметно уменьшается поглощение в области $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, кривая 3), что объясняется снижением содержания карбонатов в смеси (рис. 3, кривая б).

ИК-спектр продукта, полученного обработкой смеси в продолжение 90 мин, более четко выражен, чем предыдущие. Широкая полоса $1200\text{--}850\text{ см}^{-1}$ обусловлена наложением полос поглощения фосфат- и силикат-ионов. Уширение полос поглощения объясняется также искажением решетки вследствие образования калий-ренанита — CaKPO_4

и твердых растворов фосфатов с силикатами. Слабый максимум 750 см^{-1} вызван появлением незначительных количеств пирофосфата, образование которого возможно в восстановительных условиях.

Рентгеновский спектр образцов, нагретых до 1373°K , весьма сложен. Расшифровкой рентгенограмм нашли, что основные кристаллические фазы — это фосфат со структурой, близкой к фторапатиту, калий-ренанит, карбонат и сульфат калия (рис. 5, рентгенограмма 1).

Продукты, полученные обработкой исходной смеси в продолжение 15 и 90 мин, дают практически одинаковый рентгеновский спектр (рис. 5, рентгенограммы 3, 4). Это подтверждает, что при увеличении длительности процесса состав твердого продукта не претерпевает заметных изменений (рис. 3). Основные фазы — фосфат со структурой фторапатита и калий-ренанит CaKPO_4 . Межплоскостные расстояния этих соединений заметно искажены вследствие образования твердых растворов.

Суммируя все данные по составу твердой и газообразной фаз, можно рассмотреть основные стадии химизма образования калийсодер-

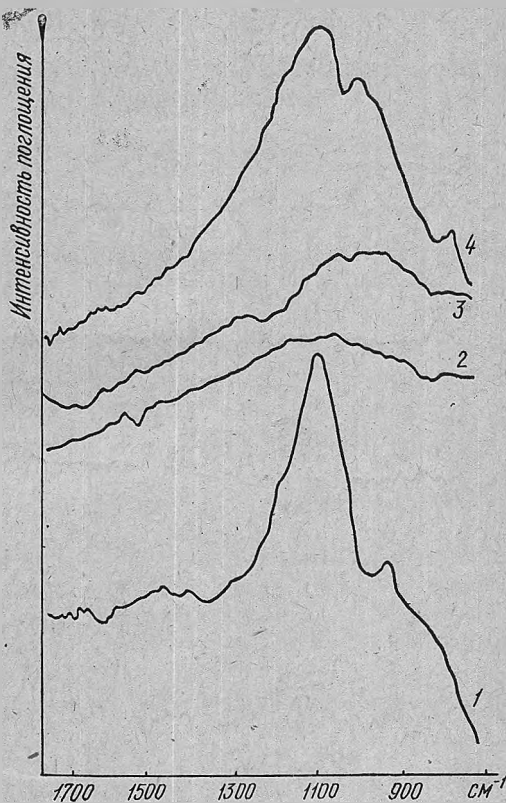


Рис. 4. ИК-спектры смесей фосфоритной муки с сульфатом калия и углем после обработки различной длительности при 1370°K : 1 — исходная смесь; 2, 3, 4 — длительность опыта 0, 15 и 90 мин соответственно.

жащего термофосфата при термообработке смеси фосфата, сульфата калия и угля в атмосфере водяного пара.

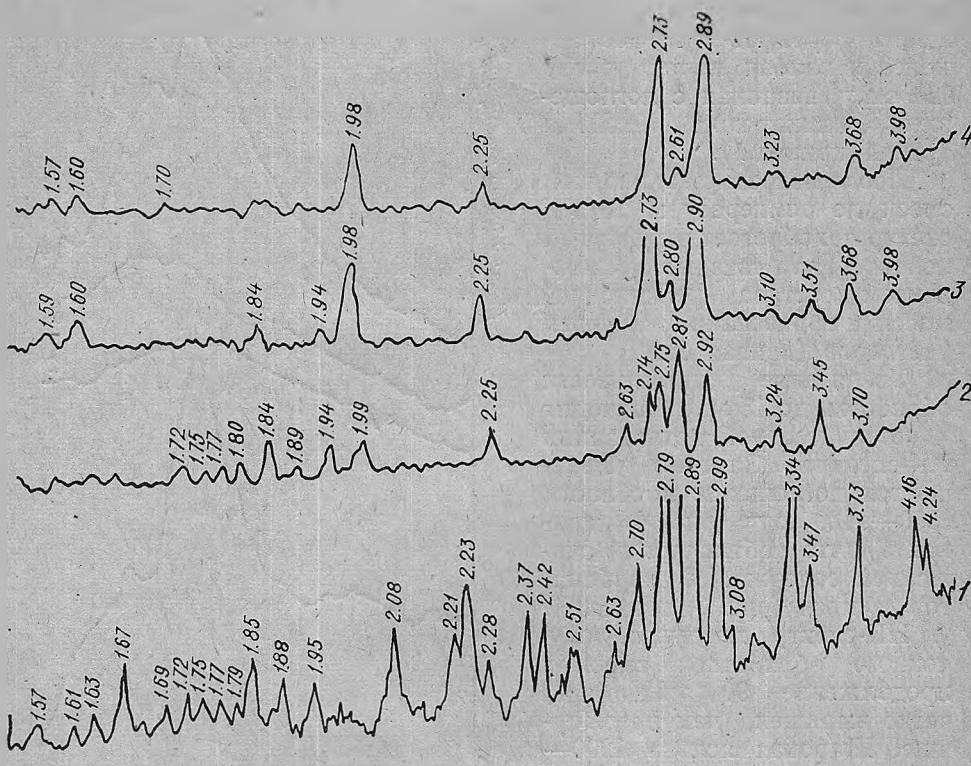
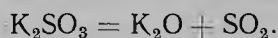


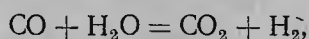
Рис. 5. Рентгенограммы смесей фосфоритной муки с сульфатом калия и углем после обработки различной длительности при 1370°K:

1 — исходная смесь; 2, 3, 4 — продукты опытов длительностью 0, 15 и 90 мин соответственно.

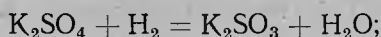
Основные продукты восстановления сульфата калия — карбонат и окись калия:



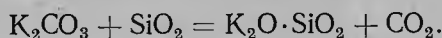
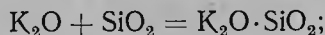
Водород, образующийся при взаимодействии углерода и окиси углерода с водяным паром,



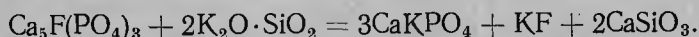
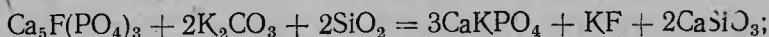
также участвует в процессах восстановления:



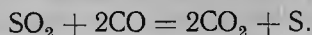
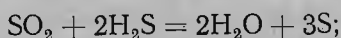
Окись и карбонат калия частично реагируют с кремнеземом, связывая его в силикаты калия:



Карбонат и силикаты калия взаимодействуют с фосфатным веществом фосфоритной муки. Реакция идет с участием двуокиси кремния:



При взаимодействии двуокиси серы с окисью углерода и сероводородом на выходе из реактора появляется элементарная сера:



Выводы

1. Первая стадия процесса — восстановление сульфата калия до карбоната и окиси калия.

2. Карбонат калия и силикаты, образующиеся при взаимодействии окиси калия с кремнеземом, реагируют с фосфатами, образуя лимоннорастворимый калиевокальциевый фосфат. Последний, вероятно, образует твердые растворы с трикальцийфосфатом и силикатами калия и кальция [10].

3. Некоторая часть фосфата связывается в силикофосфатное стекло, растворимое в лимонной кислоте.

Литература

- [1] А. Б. Бектуров, В. А. Тимофеева. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 5, 107 (1953).
 [2] А. Х. Бронников. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 3, 1, 86 (1958). [3] А. Г. Гаврилов. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 4, 3, 437 (1961). [4] F. Paulik, I. Paulik, S. Erdey. Z. analyt. Chem., 160, 241 (1958). [5] Справочник химика, т. 1. М.—Л., 1962. [6] С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, А. А. Ионасс, А. Л. Малый, Р. Б. Ремен. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М.—Л., 1964. [7] Ф. Кельман, Е. Бруцкус, Е. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1963. [8] Я. Я. Янсо, А. А. Вейдерма, С. П. Касесалу. Хим. пром., 7, 537 (1962). [9] Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.—Л., 1966 [10] I. Kubicki. Chem. stosow., ser. A, 10 (1966).