

УДК 631.83

Э.Ф.КОРШУК, канд.хим.наук,
И.И.ГОНЧАРИК, мл.науч.сотр.,
Х.М.АЛЕКСАНДРОВИЧ, докт.хим.наук
(Ин-т общ. и неорган.хим. АН БССР)

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Одним из способов получения бесхлорных калийных удобрений является конверсия KCl сульфатсодержащими соединениями. Образующийся при этом сульфат калия в присутствии других солей в растворе может образовывать различные двойные и тройные соли. По данным [1], при взаимодей-

вии сульфата калия и сульфата аммония образуется соль состава $K_{2-x}(NH_4)_xSO_4$, где $x = 0,35$. Соль примерного состава известна в литературе под названием тейлорит и обнаружена в залежах гуано на островах Перу [2].

Нами изучен состав двойной соли сульфата калия-аммония, полученной путем реакции обменного разложения KCl с сульфатом аммония в процессе двухстадийного получения бесхлорных калийных удобрений из KCl и фосфогипса. В первой стадии реакции разложения $CaSO_4$ (фосфогипса) аммиаком и углекислотой получен раствор сульфата аммония высокой концентрации: 35–39%. В результате конверсии этого раствора с KCl на второй стадии происходит образование двойной соли сульфата калия-аммония, которая может быть использована как бесхлорное азотсодержащее калийное удобрение. Для последующего использования образовавшейся соли весьма важным является изучение ее состава и устойчивости, а также установление процессов, протекающих при ее нагревании.

Конверсию KCl сульфатом аммония проводили в остродонной колбе с гидравлическим затвором. При комнатной температуре в раствор 40%-ной концентрации сульфата аммония вводили различные количества KCl (х.ч); смесь перемешивали в течение 30 мин, осадок отфильтровывали, тщательно промывали спиртом и эфиром для удаления солей маточного раствора, отжимали фильтровальной бумагой и высушивали на воздухе. По известным методикам определяли содержание в осадке калия, азота, хлора, сульфата-иона. По данным химических анализов, твердая фаза в среднем содержит 46,4% K_2O , 46,7% SO_3 , 3,6% азота, 0,6% хлора. Ее состав соответствует химической формуле $5K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$, т.е. двойной соли пентасульфата калия-аммония. Указанный состав подтвержден различными физическими методами.

Фракционирование образовавшейся твердой фазы по удельному весу в тяжелой жидкости (смесь бромформа и бензола удельного веса 2,19) показало, что разделения кристаллов по удельному весу не наблюдается, тогда как искусственная смесь сульфата калия и аммония при соотношении 5:1 четко разделяется на два продукта: K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$. Следовательно, в результате реакции обменного разложения хлористого калия и сульфата аммония образуется двойная соль сульфата калия-аммония плотностью $2,462 \text{ г/см}^3$.

Полученная соль и продукты ее термообработки были идентифицированы рентгенографическим, термографическим и ИК-спектрографическим исследованиями. Рентгенограммы снимались на дифрактометре УРС-50 ИМ. Термографический анализ соли проводили на дериватографе фирмы "МОМ". Скорость нагревания образца 100 град/мин, навеска 1 г. ИК-спектры поглощения записаны на спектрофотометре ИК-20 в области $400\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовились в виде таблеток, запрессованных с бромистым калием.

На рис.1 представлены дериватограммы двойной соли сульфата калия-аммония (содержание $(NH_4)_2SO_4$ — 14%), механической смеси сульфатов калия и аммония при соотношении 5:1 и индивидуальных солей K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$. Сравнивая полученные данные, видим, что на кривой ДТА₃, соответствующей двойной соли, обнаружены эндоэффекты при 240, 350, 590,

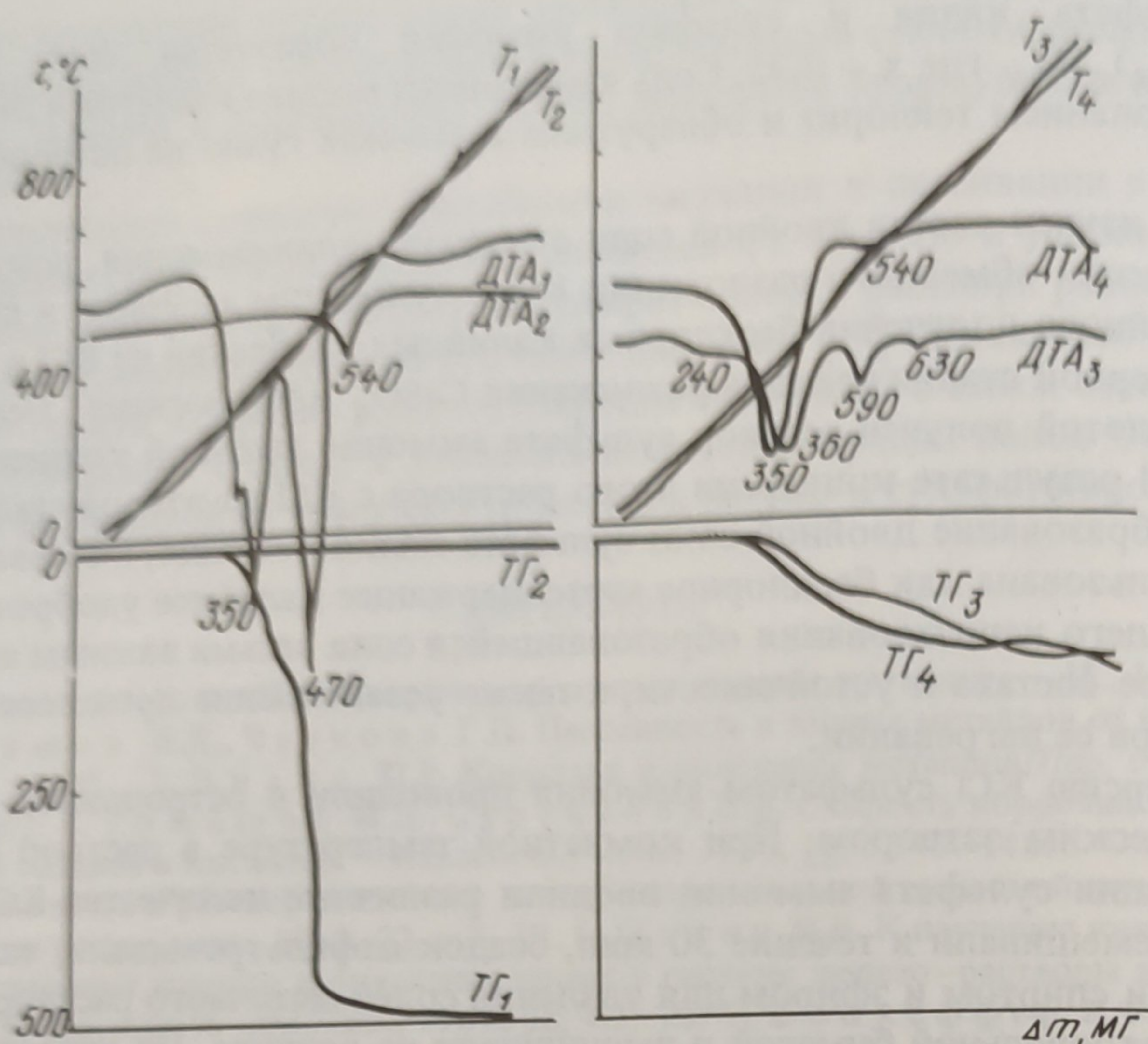


Рис. 1. Дериватограммы сульфатных солей аммония (1), калия (2), сульфата калия-аммония (3) и механической смеси $(K_2SO_4 : (NH_4)_2SO_4 - 5: 1)$ (4).

630°C, а на кривой ДТА₄, соответствующей искусственной смеси, — эндоэффекты при 360 и 540°C.

Эффект при 240°C обусловлен распадом двойной соли на составляющие компоненты K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$. Потери веса при этой температуре не обнаружено. При дальнейшем нагревании солей появляются эндоэффекты при 350 и 360°C, которые аналогичны эффектам на кривой ДТА₁ сульфата аммония и вызваны разложением последнего на NH_4HSO_4 и летучие компоненты. Содержание азота при этом снижается с одновременным понижением веса на 5%. За счет дальнейшего разложения бисульфата аммония (эндоэффект на кривой сульфата аммония при 470°C) потеря веса увеличивается и при 500°C, как и для механической смеси солей, составляет около 11%. Эффекты при 540, 590, 630°C обусловлены полиаморфным превращением сульфата калия.

При 1000°C происходит полное разложение сульфата аммония на летучие компоненты. Убыль веса на кривых для чистого сульфата аммония составляет 100%, для разложившейся двойной соли — 14%. Так как сульфат калия при этих температурах практически не разлагается, убыль в весе двойной соли на 14% обусловлена только разложением сульфата аммония и полностью соответствует содержанию последнего в исходной соли.

Рентгенограммы двойной соли сульфата калия-аммония и механической смеси $5K_2SO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$, как и кривые ДТА, отличаются друг от друга, что подтверждается различным межплоскостным расстоянием и интенсив-

ностью пиков исследуемых образцов. На рентгенограмме выделенной двойной соли зафиксированы дифракционные максимумы (при $d = 4,21; 3,77; 3,4; 3,04$ и т.д.), соответствующие литературным данным [1], тогда как на рентгенограмме искусственной смеси дифракционные линии соответствуют индивидуальным солям K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$.

Рентгенограммы нагретых до $200^\circ C$ образцов солей практически не отличаются от рентгенограмм исходных веществ. В продуктах термообработки при $300^\circ C$ рентгенограммы двойной соли и механической смеси идентичны. На них четко проявляются дифракционные линии сульфатов калия и аммония, а также линии новой фазы с межплоскостным расстоянием, соответствующим NH_4HSO_4 [3]. По данным рентгенограмм, продукт нагрева при $500^\circ C$ представляет собой сульфат калия и бисульфат аммония.

В ИК-спектре (рис. 2) двойной соли и механической смеси зафиксированы сильные полосы поглощения в области $1150-1090$ и $660-620\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными и деформационными колебаниями сульфат-иона [4]. Интенсивные полосы поглощения в интервале $1450-1400\text{ см}^{-1}$, а также в области $3220-3100\text{ см}^{-1}$ связаны с

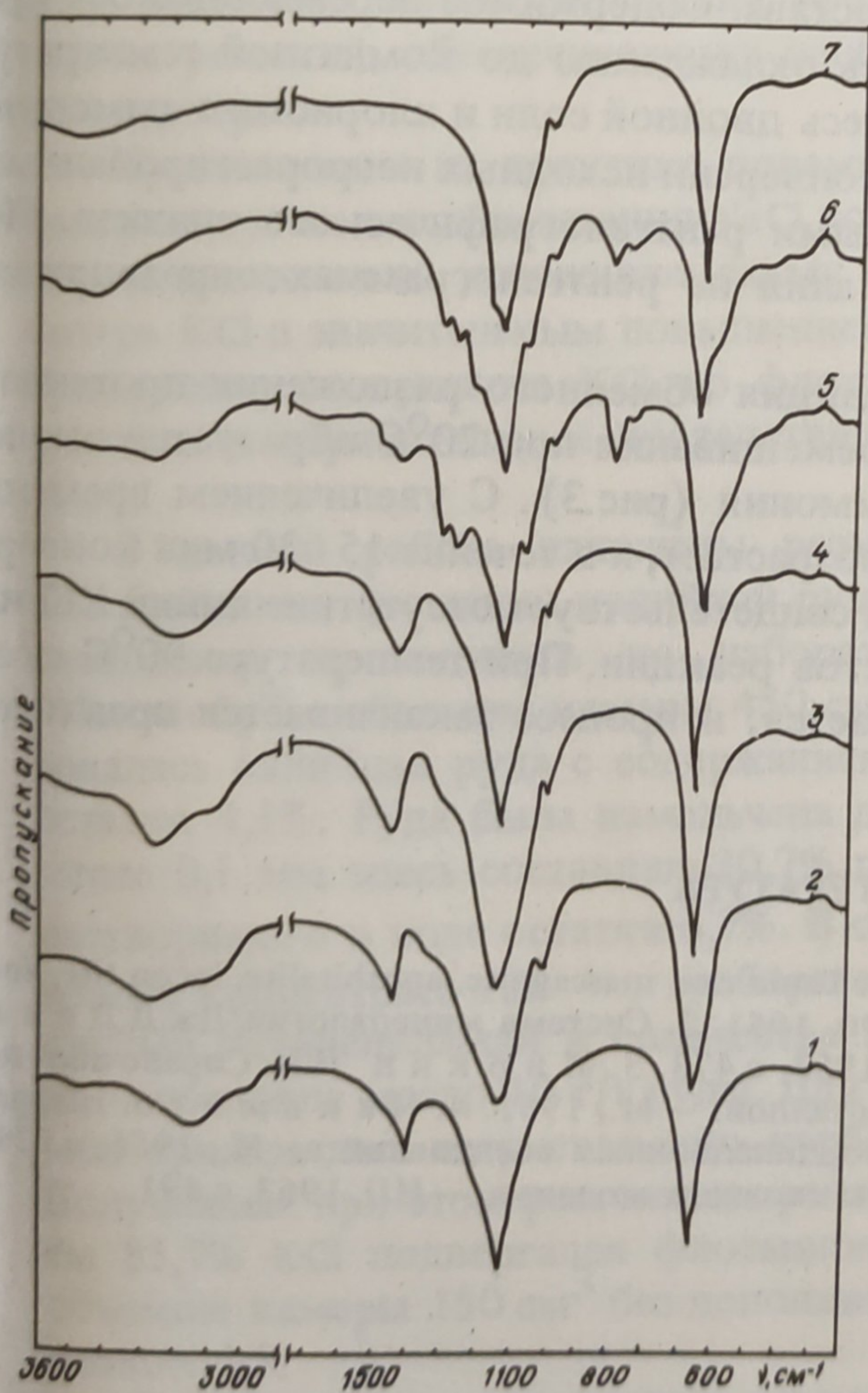


Рис. 2. ИК-спектры двойной соли (2,4-7), механической смеси (1,3) и продуктов нагрева (3,4-200, 5-300; 7-1000 $^\circ C$).

проявлением валентных колебаний иона аммония [4-5]. В спектре двойной соли сульфата калия-аммония наблюдается небольшой сдвиг характеристических полос поглощения NH_4^+ в сторону больших частот. Максимумы, характерные для ионов аммония при 1400 и $3200-3100\text{ см}^{-1}$, проявляются при 1430 и $3300-3200\text{ см}^{-1}$, что может быть косвенным подтверждением взаимодействия ионов двойной соли.

ИК-спектры нагретых до $200^\circ C$ образцов соответствуют спектрам при обычной температуре. ИК-спектры продуктов термообработки двойной соли

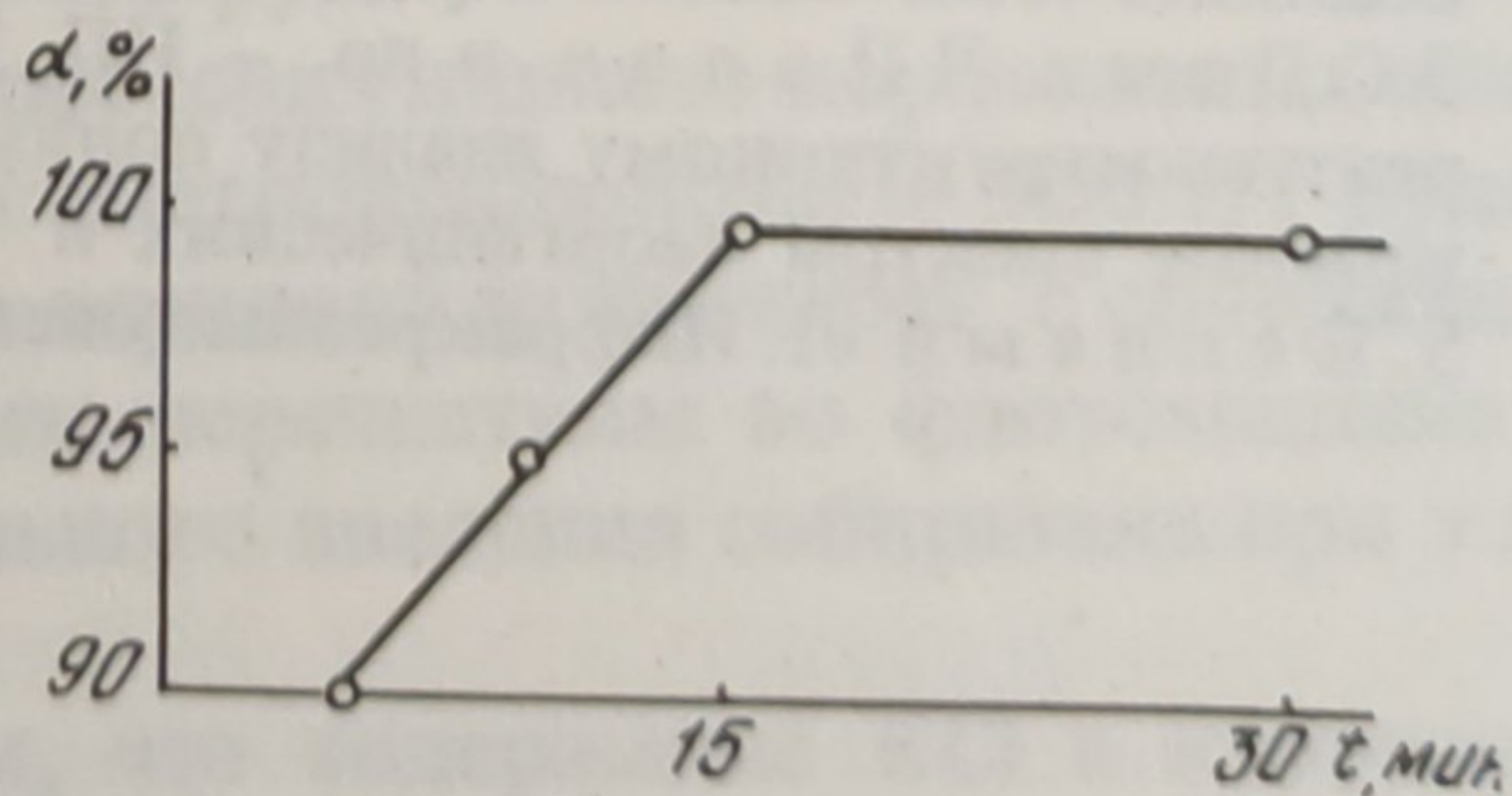


Рис. 3. Зависимость степени образования (α) конечных продуктов реакции от времени ее протекания.

и механической смеси при 300°C одинаковы. В них сохраняются частоты, обусловленные валентными колебаниями сульфат-иона, резко уменьшается интенсивность полос, характерных для валентных колебаний иона аммония. Появляются полосы с максимумами при $550, 600, 750, 790 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям сульфат-иона. За счет разложения сульфата аммония образуются две полосы средней интенсивности с максимумами при 1295 и 1265 см^{-1} , характерные для бисульфатов, в частности NH_4HSO_4 [5]. ИК-спектр нагретого до $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ образца двойной соли содержит полосы только сульфата калия и продукта термообработки — бисульфата аммония, а при 1000°C — только сульфата калия. Следовательно, двойная соль сульфата калия-аммония при нагревании выше 240°C распадается на сульфат калия и сульфат аммония с разложением последнего на летучие компоненты.

Изучена скорость реакции обменного разложения хлористого калия и сульфата аммония. Анализ проводили в насыщенном растворе следующего состава: K_2 — 7,18%; N_2 — 5,82%; SO_4^{2-} — 2,32%; Cl_2 — 15,38%.

Для обменного разложения бралось 9,7 г KCl ; 10,3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ марки х.ч. и 100 г раствора указанного состава. Содержимое перемешивалось при нагревании, после чего подвергалось охлаждению до комнатной температуры. При этом кристаллизовалась смесь двойной соли и хлористого аммония. Присутствие в конечном продукте конверсии исходных непрореагированных компонентов подтверждалось данными рентгенографического анализа. По интенсивности линий хлористого калия на рентгенограммах определялась степень конверсии.

Исследования показали, что реакция обменного разложения протекает очень быстро. Уже после 5 мин перемешивания при 20°C образуется около 90% двойной соли и хлористого аммония (рис.3). С увеличением времени взаимодействия скорость реакции возрастает, и в течение 15–30 мин конверсия полностью заканчивается, о чем свидетельствует отсутствие линий KCl на рентгенограммах конечных продуктов реакции. При температуре 90°C скорость реакции еще более увеличивается, и процесс заканчивается практически за 10 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Winchell H. and Benoit R. Taulorite, mascagnite, apthitalite, lecon tite, and axammite from Guano. — Am. Min., 36, 590, 1951.
2. Система минералогии/Дж.Д.Дена, Э.С.Дэна, Ч.П.Элач и др. — ИЛ, 2, 1953, с.473.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М., 1961.
4. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М., 1966, с.224.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — ИЛ, 1963, с.491.