

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОФОСФАТОВ¹

Предисловие

Настоящее исследование началось в начале 1942 г. в связи с заданием комиссии по мобилизации природных ресурсов Западной Сибири, Урала и Казахстана для нужд обороны страны, возглавлявшейся президентом Всесоюзной Академии наук СССР — покойным В. Л. Комаровым.

Перед нами была поставлена задача — найти пути переработки высококачественных фосфоритов богатейших месторождений Каратау на фосфатные удобрения без затраты серной кислоты. В числе других вариантов их переработки нами изучены возможности использования их для производства термофосфатов.

В настоящей работе собраны и систематизированы данные, относящиеся к химии и химической технологии термофосфатов вообще и полученных из фосфоритов Каратау; в частности, они дополнены нашими собственными исследованиями, охватывающими главным образом вопросы состава и структуры термофосфатов. В работе приводятся данные агрономической эффективности термофосфата по повышению урожайности сахарной свеклы и хлопка в условиях карбонатных почв среднеазиатских республик и южных областей Казахстана.

В заключение даются соображения о перспективах развития производства термофосфатов в районе месторождения фосфоритов Каратау.

Введение

Термофосфатами обычно называют фосфорные удобрения, получаемые путем спекания фосфоритов или апатитов с разными ис-

¹ Избранные разделы монографии «Исследование химии и химической технологии термофосфатов». Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1947. 217 с.

кусственными и природными щелочными соединениями (сода, сульфат натрия, полевой шпат, фонолит, лейцит и т. п.).

Температура процесса спекания в зависимости от исходных материалов колеблется от 1000 до 1300 °С. По своим химическим свойствам термофосфат — слабощелочное удобрение, содержащее P_2O_5 в форме, хорошо растворимой в 2 % лимонной кислоте и реактиве Петермана.

В вегетационных и полевых опытах на большинстве почв термофосфаты давали более высокий агрохимический эффект, чем томас-шлаки, и лишь немногим уступали суперфосфату. Производство их не требует применения дефицитной серной кислоты. Указанным способом (спеканием) можно перерабатывать даже низкокачественные фосфориты, содержащие незначительное количество P_2O_5 и сравнительно много полуторных окислов.

Полученный продукт представляет сухой порошок, не изменяющий своих свойств при очень длительном хранении. В отличие от суперфосфата он не разъедает упаковку, не поглощает из воздуха влаги и не слеживается.

Промышленное применение термофосфата началось в 1903—1904 гг., когда в Германии было выпущено в виде готового продукта около 5000 т тука.

Сравнительно широкое развитие производство термофосфатов получило в период первой мировой войны (1914—1918 гг.) в связи с тем, что ряд стран оказался отрезанным от месторождений высококачественных фосфоритов, а серная кислота из-за возросшего расхода на военные нужды стала дефицитной. Значительное развитие производства тука имело место в Бельгии, Италии и других странах.

Первоначально это удобрение за границей широкого промышленного распространения не получило главным образом из-за быстрого изнашивания аппаратуры печей под влиянием растворяющего действия расплавленной щелочно-фосфатной массы. Впоследствии было доказано, что процесс сплавления с равным успехом можно заменить спеканием. В этом случае устранялись вышеупомянутые затруднения. Производство термофосфата в настоящее время осуществляется со вращающихся цилиндрических печах типа цементных.

С окончанием первой мировой войны выпуск термофосфата значительно сократился из-за конкуренции дешевого томасшлака и расширения производства концентрированных и полных удобрений.

В СССР термофосфат в заводском масштабе не выпускается, хотя во второй пятилетке было намечено строительство завода в Кандалакше, перерабатывающего апатиты.

Сопоставляя условия для развития производства термофосфата у нас и за границей, научный руководитель Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам проф. С. И. Вольфович еще в 1930 г. писал: «В СССР обстановка более благоприятная. Отсутствие во многих районах месторождений серосодержащих руд наряду с фактически неограниченными запасами сырья для получения соды, непригодность большинства наших фосфоритов для производства суперфосфатов и возможность работать на исходной апатитовой руде без обогащения или на хвостах от обогащения нефелиново-apatитовой руды — вот моменты, благоприятствующие постановке производств термофосфатов в СССР».

Хотя со времени появления первого патента и возникновения первой фабрики по производству термофосфата прошло более 40 лет, мы располагаем сравнительно немногочисленными исследованиями, посвященными изучению процесса этого производства (см. главу II). Имеющиеся данные отображают главным образом технологические вопросы производства термофосфата (состав шихты, оптимальную температуру и продолжительность процесса, аппаратуру и т. д.). Характер взаимодействия между компонентами при спекании или сплавлении в литературе освещен крайне недостаточно (глава III). Состав и структура образующихся фосфатов никем еще бесспорно не установлены. Количественные соотношения между основными (CaO , Na_2O) и кислотными (P_2O_5 , SiO_2) окислами в исследованиях разных авторов колеблются в очень широких пределах.

Данные рентгеноструктурного анализа давали повод к различным толкованиям результатов опытов. Кристаллооптическим методом для исследования термофосфатов до сих пор не пользовались. Другие физико-химические методы, насколько нам известно, также не применялись.

Формулы, приписываемые разными авторами термофосфатам, носят главным образом гипотетический характер и не являются доказанными.

Одной из целей настоящего исследования была попытка восполнить пробел в этой области путем применения разных методов физико-химического исследования термофосфатов. Наши опыты проводились сначала на химически чистых реактивах (физико-химический анализ, кристаллооптические исследования, рентгеноструктурный анализ), а затем на природных образцах (кристаллооптические, рентгеноструктурные исследования). Полученные данные приводятся в IV—VI и IX главах.

Изучением состава и структуры термофосфата разными мето-

дами мы стремились помочь созданию рациональной химической технологии этого производства.

Дальнейшим содержанием нашей работы явилось изучение условий получения термофосфата из фосфоритов Каратау на сульфате натрия. Применительно к фосфоритам эти данные получены нами впервые.

В общем можно отметить, что результаты исследований химически чистых реактивов и природного сырья в значительной мере дополняют друг друга: в термофосфатах из любого исходного материала преобладающим компонентом является кальциево-натриевый фосфат, P_2O_5 которого почти нацело растворима в 2% лимонной кислоте и в значительной степени — в растворе Петермана. Переход P_2O_5 фосфата любого происхождения в усвояемую форму при спекании на щелочной шихте сопровождается образованием определенных химических соединений кальциево-натриевых фосфатов.

Общее заключение

Большинство исследователей рассматривали до сих пор термофосфаты как удобрения, близко стоящие по составу и свойствам к томасшлаку.

Ближайшее изучение состава и свойств этих двух видов фосфатов указывает на условный характер сравнения.

Отношение суммы основных окислов к кислотным в томасовских шлаках всегда выше, чем в термофосфатах.

1. Термофосфаты содержат P_2O_5 , почти одинаково хорошо растворимую как в лимонной кислоте, так и в реактиве Петермана, в то время как P_2O_5 томас-шлаков не растворяется в цитратном реактиве Петермана. Такое различие, по-видимому, объясняется наличием в термофосфатах окислов щелочных металлов (K_2O , Na_2O), которых нет в томас-шлаке.

2. Из приведенного литературного обзора (главы II и III) вытекает, что теоретические вопросы о составе и структуре термофосфата не подвергались специальному физико-химическому исследованию. Вследствие этого мы до сих пор не знаем ни минералогического состава, ни структуры этого продукта. Процесс превращения P_2O_5 из «нерастворимого» в «усвояемое» состояние при спекании фосфатов со щелочными соединениями трактуется авторами по-разному. Для выяснения этих вопросов нами проводились опыты сначала с продуктами, полученными из химически чистых реактивов; исследованы следующие свойства продуктов: вязкость расплавленных солей, удельная электропроводность расплавленных солей, кристаллические свойства сплавов и спеков, рентгеноструктура по Дебаю, химический состав продуктов спекания.

Указанные свойства изучены для систем, состоящих из: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4 + \text{уголь}$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$.

В дальнейшем исследованы термофосфаты, полученные путем спекания из природных материалов: фосфорит+сульфат+уголь; фосфорит+сода; апатит+сода.

3. По виду кривой вязкости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4$ (без угля) эта система относится к таким системам, компоненты которых не вступают в химическое взаимодействие. Наоборот, вид кривой вязкости других изученных систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$ в общем указывает на наличие химического взаимодействия между компонентами.

Так как кривые вязкости этих систем не имеют определенного местоположения максимума, то, согласно Н. С. Курнакову, они должны быть отнесены к типу иррациональных, по которым состав соединения определить нельзя.

4. Кривая удельной электропроводности системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4$ на всем протяжении (в пределах изученных концентраций) монотонно падает от значения $\chi \text{Na}_2\text{SO}_4$, обнаруживая выпуклость к оси концентрации, ко второму компоненту — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, обладающему, очевидно, меньшим значением электропроводности. По своему виду эта кривая, так же, как и кривая внутреннего трения этой системы, должна быть отнесена к идеальным, для которых характерно отсутствие химизма между компонентами системы.

Кривые же электропроводности системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$ имеют ясно выраженный максимум. На всех изотермах электропроводности максимумы сохраняются и местоположение их остается неизменным. Во всяком случае химическое взаимодействие между компонентами проявляется на кривой очень ярко.

Общий вид изотерм электропроводности системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ сходен с таковым для системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$, с тем лишь различием, что с повышением температуры происходит сдвиг максимума в сторону $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Это можно объяснить различной степенью восстановления Na_2SO_4 в зависимости от температуры и других факторов, что и обуславливает небольшое различие в ходе изотерм по сравнению с системой $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$.

Проводя параллель между электрохимическим поведением этих двух систем, мы находим достаточно удовлетворительное совпадение в ходе кривых, откуда можно предположить и сходство в химизме между компонентами.

Общий вид изотерм электропроводности систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$ в основном повторяет картину предыдущих систем.

Рассмотрение области максимумов удельной электропроводности для всех изученных систем дает возможность расположить их в следующий ряд по уменьшению содержания $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ 36 мол.%; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$ 34; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 33; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$ 20 мол. %.

Такое закономерное снижение в указанных системах объясняется, по-видимому, термической диссоциацией щелочных солей в следующем порядке: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{S} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{O}_2$.

Более легкая термическая диссоциация, в свою очередь, создает и более благоприятные условия для химического взаимодействия между $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и Na_2O .

5. Графическое изображение «исправленной» электропроводности показывает, что элиминирование фактора вязкости не влечет за собой исчезновения максимума; наоборот, он становится еще более рельефным. Сохранение максимума «исправленной» электропроводности объясняется образованием определенных соединений, проводящих ток.

Удовлетворительное совпадение местоположений максимумов «исправленной» электропроводности можно видеть из следующего сравнения: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ 40,7 мол. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$ 34,0; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 33,9 (в среднем 33,1); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$ 31,8.

Сравнительно более сильное смещение местоположения максимума в сторону $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ объясняется, как указывалось выше, высокой термической стойкостью Na_2SO_4 .

6. Оптическая характеристика термофосфатов показала, что продукт спекания $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (без угля) представляет собой апатит со всеми характерными для него свойствами (слабое двупреломление, одноосность, отрицательный знак оптической индикатрисы, а также грубая спайность). Очевидно, в отсутствие восстановителя взаимодействие между $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и Na_2SO_4 происходит в весьма слабой степени и вследствие этого количество лимоннорастворимой P_2O_5 в продукте лишь 2—3 %.

Дебаеграмма рассматриваемого спека показывает отчетливую линию апатита. В отличие от рассматриваемого случая при спекании $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ со щелочными солями (Na_2CO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$) происходит достаточно полно обменная реакция между компонентами.

Во всех перечисленных спеках со щелочными солями получают продукты, имеющие много общего друг с другом в составе образующихся компонентов и структуре. Во всех случаях получается вещество (кальциево-натриевый фосфат), выделяющееся в виде круглых и овальных зерен, бесцветных, с показателем преломления

выше 1,58 и ниже 1,61, слабым двупреломлением. В тех же зернах, которые достаточно крупны для исследования в сходящемся свете, можно наблюдать интерференционную фигуру одноосного отрицательного кристалла. Оптические свойства их близки к свойствам апатита. Однако рентгеноструктурные исследования показывают, что структура этого компонента отличается от апатита и похожа на структуру кальциево-натриево-фосфатных и сульфосилико-фосфатных соединений (CaNaPO_4 , $\text{Ca}_4\text{NaP}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{SiPSO}_{12}$ и др.).

Первой стадией выделения кальциево-натриевого фосфата из спеков является образование дендритов, в дальнейшем распадающихся на округлые зерна.

При достаточно большом содержании $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при спекании сначала образуется компонент с оптическими свойствами апатита. При достаточном количестве щелочной соли апатит переходит в упомянутый кальциево-натриевый фосфат.

Оптические свойства апатита, и кальциево-натриевого фосфата изменяются в довольно широких пределах. Например, показатель преломления у апатита колеблется от 1,60 до 1,65 и выше, а у кальциево-натриевого фосфата — от 1,57 до 1,60. Эти колебания показывают, что в том и другом случае мы имеем дело с изоморфными группами кристаллов, чьи оптические свойства зависят от состава. Для апатита изменение оптических свойств связано с входжением в его состав одной или нескольких молекулярных групп и ионов: F_2 , Cl_2 , O_4^- , SiO_4^- , $(\text{OH})_2^-$, O , CO_3^- и частичным замещением кальция натрием. Для кальций-натрийфосфата изменение свойств связано с входжением в его состав окиси натрия (Na_2O) или калия (K_2O).

7. Из данных химического анализа, оптических и рентгенографических исследований устанавливается наличие в термофосфатах, приготовленных путем спекания $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ со щелочными солями, трех родов фосфатов: растворимые в воде; растворимые в слабом растворе лимонной кислоты; не растворимые ни в воде, ни в лимонной кислоте.

Водорастворимый фосфат представляет собой Na_3PO_4 , количественное содержание его обычно невелико даже при сравнительно большом избытке щелочной соли. Фосфат, не растворимый ни в воде, ни в лимонной кислоте, представляет собой апатит или апатитообразный фосфат с характерными оптическими свойствами и кристаллической структурой.

Наиболее распространенной и интересной с точки зрения агрономической ценности является вторая группа фосфатов (кальциево-натриевая). Выяснение химической природы, состава и структу-

ры ее представляется крайне интересным как с теоретической, так и с прикладной стороны.

Кальциево-натриевый фосфат, найденный в исследованных нами термофосфатах, вопреки некоторым существующим предположениям, по структуре и составу не соответствует ни одному из соединений, обнаруженных в томас-шлаках. Термофосфат, полученный путем спекания фосфата с содой или сульфатом натрия + уголь, по структуре соответствует кальциево-натриевому фосфату (CaNaPO_4).

Химический состав такого термофосфата выражается следующими приближенными формулами.

В случае спекания $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с Na_2CO_3 : $7,2\text{CaO} \cdot 1,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$; $7,4\text{CaO} \cdot 1,6\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$.

В случае спекания с сульфатом натрия и углем: $7,7\text{CaO} \times 1,77\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{SO}_3$; $7,5\text{CaO} \cdot 1,97\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{SO}_3$.

8. Проведенные опыты установили возможность получения термофосфата из фосфоритов Каратау путем спекания с местными сульфатами и углем.

Определены оптимальные условия производства термофосфата из фосфоритов Каратау, содержащих 29,5 % P_2O_5 : температура спекания шихты 1100°C ; состав шихты: 100 вес. ч. фосфорита + 60 вес. ч. сульфата + 20 вес. ч. угля; продолжительность спекания 50—60 мин; тонина помола фосфорита 0,10—0,17 мм; охлаждение быстрое посредством погружения в воду. В шихту добавлять 20 % воды от веса смеси. Других добавок не требуется. При этих условиях спекания получается термофосфат, содержащий, %: P_2O_5 (общее содержание) 22,16; лимонно-растворимая P_2O_5 20,89; степень разложения по лимонно-растворимой P_2O_5 94,2; цитратно-растворимая P_2O_5 13,75 (% цитратно-растворимой от общей P_2O_5 2,2); водорастворимая P_2O_5 0,52 (% водорастворимой от общей P_2O_5 2,2).

Из этих данных явствует, что из фосфоритов Каратау (участок Чулактау) методом спекания его с сульфатом из Аральского озера и с углем Ленгерского месторождения получается фосфорнокислый тук хорошего качества с высоким содержанием усвояемой растением P_2O_5 . Термофосфаты из фосфоритов Каратау не уступают полученным из хибинских апатитов (на соде и поташе).

9. Структура термофосфата сходна со структурой CaNaPO_4 и других подобных соединений, полученных спеканием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ со щелочными солями.

Кальциево-натриевый фосфат (а также образующийся кальций-натрий-силикофосфат) кристаллизуется обычно в круглых или овальных зернах и имеет показатель преломления 1,58—1,60. Двупреломление несколько больше, чем у апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (до 0,009). Халь

рактиер оптической индикатрисы отрицательный, с малым углом оптических осей.

Таким образом, кальциево-натриевый фосфат также является преобладающим компонентом термофосфатов, полученных путем спекания не только химически чистых реактивов, но и природного сырья.

Химический состав термофосфата на основании анализа может быть выражен следующей приближенной формулой: $10\text{CaO} \times \times 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, т. е. образуется соединение типа силико-сульфофосфата натрия и кальция.

10. Агрохимические испытания термофосфата показали положительный эффект на урожайность хлопка и сахарной свеклы в условиях карбонатных почв среднеазиатских республик и южных областей Казахской ССР.

Для полного и окончательного выяснения технологической схемы производства термофосфата, производственных показателей и широкого агрономического испытания необходимы в ближайшее время заводские опыты по производству этого удобрения.

Считаю своим долгом выразить благодарность академику С. И. Вольфовичу за постоянный интерес к моей работе и консультацию по ряду вопросов.

Считаю также своим приятным долгом выразить глубокую благодарность доктору геолого-минералогических наук профессору А. А. Глаголеву за большую помощь, оказанную при проведении оптических исследований, и доценту В. Е. Тартаковской за содействие при проведении физико-химического анализа расплавленных солей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОФОСФАТА ¹

Изучены оптические свойства термофосфатов, полученных из химически чистых реактивов и природных материалов. Проведены рентгенографические исследования тех же веществ и изучение вязкости и электропроводности в системе, состоящей из трехкальциевого фосфата и щелочных солей.

Совокупность полученных различными методами данных позволила установить, что при спекании или сплавлении фосфатов с различными щелочными солями образуются определенные соединения,

¹ В кн.: *Казахский филиал АН КазССР в 1944 г. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1946. С. 41. Соавторы А. А. Глаголев, В. Е. Тартаковская.*

и превращение фосфорной кислоты фосфатов из нерастворимого состояния в растворимое (усвояемое растениями), объясняется образованием этого соединения. Установлена формула соединения, выяснены его оптические свойства и кристаллическая структура. Дана формулировка оптимальных условий производства термофосфатов из фосфоритов Каратау.

О РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТНОГО ВЕЩЕСТВА ТЕРМОФОСФАТОВ В ЛИМОННОЙ КИСЛОТЕ¹

Термофосфаты представляют собой продукт термохимической обработки фосфорсодержащего минерала (апатита или фосфорита) с различными щелочными соединениями (карбонаты, сульфаты и др.).

Температура спекания или сплавления колеблется в зависимости от природы исходных реагентов от 1000 до 1500 °С. При этих условиях почти вся фосфорная (P_2O_5) кислота продукта спекания или сплавления переходит в состояние, усвояемое растениями.

Важнейшим критерием, определяющим щелочные искусственные фосфаты как удобрения, является скорость растворения P_2O_5 этих фосфатов в слабом (1—2 %) растворе лимонной кислоты. Это условное понятие относится к фосфорным удобрениям, содержащим фосфорную кислоту в форме, не растворимой в воде (в отличие от суперфосфата), но от применения которых значительно повышается урожайность.

В связи с указанными агрономическими свойствами термофосфата были проведены многочисленные лабораторные исследования и технологические испытания на образцах природных материалов с целью выяснения оптимальных условий его производства.

Так как по химическому и минералогическому составу, кристаллической структуре и содержанию главного компонента P_2O_5 природные фосфаты сравнительно сильно отличаются друг от друга, то разработать какую-либо общую схему технологического режима производства для всех месторождений не представляется возможным. Поэтому устанавливают оптимальные условия получения термофосфата применительно к данному виду сырья с учетом всех специфических особенностей фосфата данного месторождения.

Механизм взаимодействия между природным фосфатом и щелочной солью обычно представляется в следующем виде: при высокой температуре процесса щелочные соли разлагаются (Na_2CO_3 ,

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1948. С. 3—11. Соавтор Б. А. Бержанов.

Na_2O_2) или восстанавливаются (Na_2SO_4 , Na_2S) с образованием окисла натрия. Далее окись натрия вступает в химическое взаимодействие с фосфатом, образуя определенное соединение в виде кальциево-натриевого фосфата, содержащего кислотные и щелочные окислы [1—3].

По мнению других исследователей, в указанных выше условиях разрушается кристаллическая структура фосфата, что сопровождается переходом P_2O_5 в усвояемое состояние [4].

В литературе совершенно отсутствуют сведения об условиях получения термофосфата из химических чистых реагентов, позволяющих выяснить соотношение исходных веществ главным образом между основными и кислотными окислами. Тем более содержание этих окислов в термофосфатах, полученных из природных материалов, обычно колеблется в довольно широких пределах.

Задачей настоящего исследования явилось изучение оптимальных соотношений реагентов при получении термофосфата, причем в качестве исходных материалов брали следующие химически чистые вещества: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{S}$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{O}_2$.

Экспериментальная часть

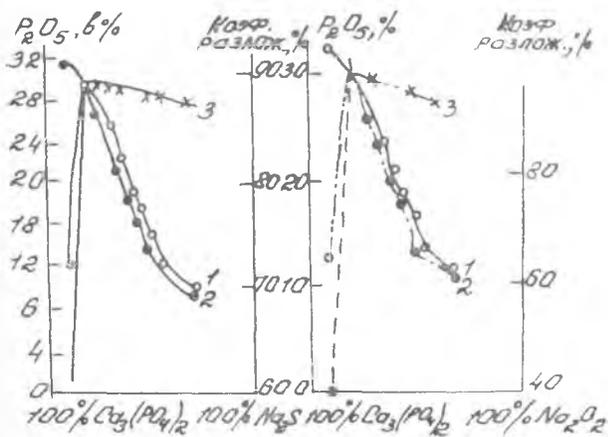
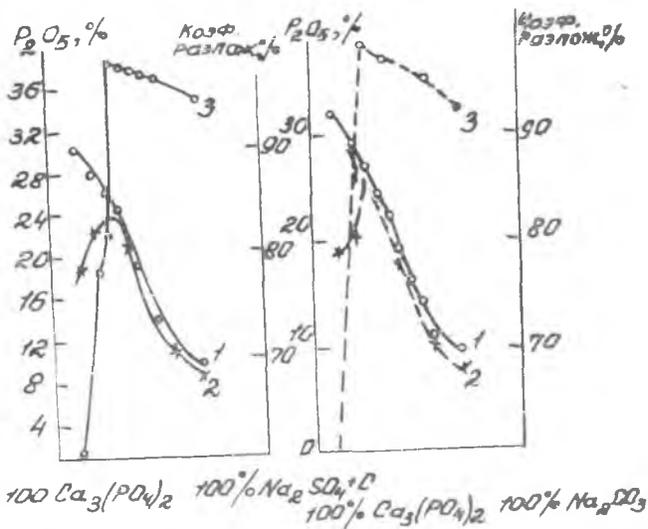
Для проведения опытов был использован трикальцийфосфат, синтезированный в лаборатории. Продукт был анализирован на содержание CaO , P_2O_5 и H_2O : теоретический состав CaO 54,2 %, аналитический 52,3 %; P_2O_5 — соответственно 45,8 и 42,4 %; H_2O — теоретически отсутствует, аналитический — 5,1 %.

Безводный сульфат натрия получался прокаливанием декагидрата ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и нагреванием в фарфоровой чашке при температуре 100 °С.

Карбонат натрия был получен прокаливанием двууглекислого натрия (NaHCO_3) в платиновой чашке при 270—300 °С. Содержание Na_2CO_3 было не ниже 94 %. Для опыта также взята перекись натрия фирмы «Кальбаума» в зернах желтоватой окраски с содержанием Na_2O_2 не менее 90 %. В качестве восстановителя в случае спекания трикальцийфосфата с сульфатом применяли уголь.

Шихту, состоящую из трикальцийфосфата и соответствующего количества щелочных реагентов, выраженных в весовых процентах, помещали в алундовые тигли. Спекание проводили при температуре 1200 °С в течение одного часа.

Спеки после охлаждения извлекали из тиглей, растирали в агатовой ступке и подвергали химическому анализу на содержание общей фосфорной кислоты. Отдельная навеска (2 г) растворялась



Зависимость коэффициента разложения по P_2O_5 от соотношения компонентов в системах: 1 — P_2O_5 общ.; 2 — P_2O_5 сл.-р.; 3 — коэффициент разложения

в 200 мл 2% раствора лимонной кислоты, раствор взбалтывали в течение 30 мин, профильтровывали через обычную фильтровальную бумагу. В фильтрате определяли содержание лимонно-растворимой формы фосфорной кислоты по методу Бехтера—Вагнера.

Результаты анализа для различных систем сведены в табл. 1—4 и представлены на рисунке.

Данные анализа продуктов спекания системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ представлены на рисунке, где по оси ординат, с левой стороны, отложены абсолютные проценты P_2O_5 , найденные в спеках в виде общей и лимонно-растворимой формы, с правой стороны отложен коэффициент разложения фосфорной кислоты, представляющий собой отношение усвояемой P_2O_5 к общей в спеке.

Таблица 1. Система $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$
(время спекания 60 мин, температура 120 °С)

№ опыта	Вес, %		P_2O_5 , %		Коэффициент разложения по P_2O_5
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$	общ.	л.-р.	
21	90	10	30,3	18,48	61,9
22	80	20	28,2	22,19	78,7
23	75	25	26,1	21,45	82,2
24	70	30	24,4	24,00	98,4
25	65	35	22,2	21,73	97,9
26	60	40	19,0	18,56	97,7
27	55	45	16,4	14,14	97,2
28	50	50	14,4	13,95	96,9
29	45	55	11,1	10,72	94,6
30	30	70	9,98	9,37	94,9

Как видно из рисунка, в этой системе содержание P_2O_5 с разбавлением фосфата кальция вторым компонентом падает регулярно от 30,3 до 9,88 %; наоборот, содержание лимонно-растворимой формы P_2O_5 по мере прибавления щелочного реагента возрастает, достигая максимума при соотношении 70 вес.% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 25 вес.% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ (опыт № 24). При этих условиях степень разложения составляет 98,4 %.

Характер изменения усвояемой и общей фосфорной кислоты в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{S}$ остается таким же, как и в предыдущей системе. Из табл. 2 и рисунка видно, что содержание общей фосфорной кислоты с разбавлением $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ падает от 31,6 до 10,1 %; количество лимонно-растворимой фосфорной кислоты растет от 13,33 до 28,38 %, что составляет 98,5 % от всей содержащейся в спеке фосфорной кислоты и приходится на 80 вес.% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (опыт № 129); после этого кривая лимонно-растворимой P_2O_5 падает до 9,64 %.

Кривая системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (см. рис.) показывает, что максимальное содержание лимонно-растворимой P_2O_5 27,15 % при-

Т а б л и ц а 2. Система $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{S}$
(время спекания 60 мин, температура 1200 °С)

№ опыта	Вес, %		P_2O_5 , %		Коэффициент разложения по P_2O_5
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_2\text{S}+\text{C}$	общ.	л.-р.	
128	90	10	31,6	13,33	42,2
129	80	20	28,8	28,38	98,5
130	75	25	27,4	26,88	98,1
131	70	30	25,8	25,28	98,0
132	65	35	22,4	21,95	97,98
133	60	40	19,4	19,01	98,0
134	55	45	17,6	17,08	97,0
135	50	50	15,3	14,71	96,2
136	45	55	12,2	10,75	96,3
137	30	70	10,1	9,64	95,4

ходится на 75 вес. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (опыт № 13) и составляет 99,1 % от общей фосфорной кислоты.

В системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$ (табл. 4, рис.) максимальное содержание усвояемой формы фосфорной кислоты 30,07 % приходится на 80 вес. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 20 % Na_2O_2 , что составляет 99,9 % от всей фосфорной кислоты.

Следует заметить, что максимальное содержание лимонно-растворимой формы фосфорной кислоты во всех четырех системах сов-

Т а б л и ц а 3. Система $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$
(время спекания 60 мин, температура 1200 °С)

№ опыта	Вес, %		P_2O_5 , %		Коэффициент разложения по P_2O_5
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{C}$	общ.	л.-р.	
11	90	10	31,94	19,22	60,2
12	80	20	38,8	20,76	72,1
13	75	25	27,40	27,15	99,1
14	70	30	24,42	23,78	97,4
15	65	35	22,5	21,8	96,9
16	60	40	19,01	18,36	96,6
17	55	45	16,6	15,96	96,2
18	50	50	14,14	13,5	95,5
19	45	55	11,2	10,6	95,0
20	30	70	9,99	8,21	92,2

Таблица 4. Система $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}_2$
(время спекания 60 мин, температура 1200 °С)

№ опыта	Вес, %		P_2O_5 , %		Коэффициент разложения по P_2O_5
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Na_2O_2	общ.	л.-р.	
1	90	10	32,01	12,80	40,0
2	80	20	30,2	30,07	99,6
3	75	25	28,4	28,11	99,0
4	70	30	26,3	25,82	98,2
5	65	35	23,6	23,12	98,0
6	60	40	20,5	19,88	97,01
7	55	45	18,8	18,16	96,6
8	50	50	16,7	13,03	96,1
9	45	55	13,4	12,79	95,5
10	30	70	11,3	10,10	90,2

падает с максимумами коэффициента разложения по P_2O_5 (см. рис.).

Сравнивая области максимумов коэффициента разложения фосфата в изученных системах, мы видим, что эти максимумы смещаются в зависимости от весового содержания щелочных реагентов в сторону трикальцийфосфата (опыты № 2, 13, 24, 129). Те же данные опытов № 2, 13, 24, 129, пересчитанные на молекулярные соотношения исходных веществ, представлены в табл. 5.

Сравнение данных табл. 5 показывает, что максимальное значение коэффициентов разложения в различных системах приходится

Таблица 5. Оптимальное соотношение химически чистых реагентов для получения термофосфата

№ опыта	Система	Вес, соотношение		Мол. соотношение		P_2O_5 , %		Коэффициент разложения по P_2O_5
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	первый компонент	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	второй компонент	общ.	л.-р.	
24	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{+C...}$	70	30	51,1	48,9	24,4	24,0	98,4
129	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{S...}$	80	20	49,7	50,3	28,8	28,38	98,5
13	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{...}$	75	25	50,4	49,6	27,4	27,15	99,1
2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}_2\text{...}$	80	20	49,7	50,3	30,2	30,07	99,6

на состав шихты: 50 мол. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 50 мол. % щелочных солей или, другими словами, для перевода в усвояемое состояние всей фосфорной кислоты фосфатов необходимо брать исходные вещества из расчета одну молекулу щелочного окисла (Na_2O , K_2O) на одну молекулу P_2O_5 .

Путем изучения удельной электропроводности лимоннокислой вытяжки спеков в указанных системах нами ранее было показано, что при спекании химически чистого трикальцийфосфата с различными щелочными реагентами происходят химические взаимодействия, в результате чего кривые состав — свойство имеют определенный ход с максимумом, приходящимся на состав 50 мол. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Совпадение области максимумов электропроводности лимоннокислых вытяжек с максимумом коэффициента разложения по P_2O_5 нельзя считать случайным. Очевидно, оба фактора указывают на одно и то же явление, имеющее место при спекании исходных компонентов и связанное с их химическим взаимодействием.

Выводы

1. Изучена растворимость спеков, полученных путем спекания химически чистого трикальцийфосфата с различными щелочными соединениями при различных весовых соотношениях реагирующих веществ в слабом растворе лимонной кислоты.

2. Установлено, что максимальное значение растворимости P_2O_5 фосфатов в лимонной кислоте получается при соотношении 50 мол. % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 50 мол. % щелочных реагентов.

3. Сравнение области максимумов коэффициента разложения и удельной электропроводности лимоннокислой вытяжки одних и тех же систем позволило высказать предположение, что переход P_2O_5 фосфатов в усвояемое состояние при спекании сопровождается образованием определенных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Виборг С. А.* Patent. 601, 689, 1898; 385, 1898.
2. *Вольфович С. И., Перельман С. С.* // ЖПХ. 1930. С. 31—33.
3. *Мессершмидт А.* // ЖПХ. 1926. Т. 2. С. 134—136.
4. *Quersney E. W.* // Ind. a End. Chem. 1924. V. 16. P. 223.

О СТРУКТУРЕ ПЛАВЛЕННЫХ ФОСФАТОВ¹

Известно, что перевод фосфорного ангидрида апатитов или фосфоритов в форму, усвояемую сельскохозяйственными растениями, достигается разрушением кристаллической решетки фторапатита в основном двумя методами: кислотным и щелочным. К последнему методу относится, в частности, термическое разложение фосфоритов путем спекания или сплавления с различными щелочными или силикатными добавками. Спекание ведется при температуре 1100—1300 °С и полученные продукты называются термофосфатами. При плавлении фосфоритов с силикатами процесс идет при более высоких температурах (1400—1500 °С). Вещества, полученные этим способом, объединяются под общим названием плавленных фосфатов.

Путем термической обработки фосфоритов получают также обезфторенные фосфаты, почти не содержащие фтора, с удалением которого связано разрушение кристаллической структуры фторапатита и переход фосфорного ангидрида в усвояемое состояние.

По способу получения обезфторенные фосфаты могут представлять собой сплавы или спеки в зависимости от состава исходной шихты и температуры процесса.

Первые образцы термофосфата, как известно, были получены путем плавления фосфорита с содой, известняком и кремнеземом. Впоследствии были сделаны многочисленные попытки замены указанных добавок песком. Но они не дали положительных результатов, так как присутствия одного песка было недостаточно для превращения всего фосфорного ангидрида в состояние, полностью растворимое в слабых растворах органических кислот. Обычно песок вводился как заменитель части щелочных реагентов [1]. Только с одновременным пропусканием в атмосферу опытной печи водяного пара удалось достигнуть превращения P_2O_5 фосфорита в лимонно-растворимую форму в присутствии песка, без каких-либо других добавок [2, 3].

В литературе довольно часто встречаются патенты, подтверждающие положительное влияние кремнийсодержащих минералов, обычно смешанных с другими добавками, на перевод фосфорной кислоты фосфорита в лимонно-растворимую форму [4—7]. В этой связи значительный интерес представляют работы по сплавлению фосфоритов или апатитов с магнийсодержащими минералами [8]. Эти вещества имеют то преимущество, что, во-первых, позволяют

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1951. Т. 1, вып. 4. С. 71—75. Соавтор В. А. Тимофеева.

заменить щелочные соли (поташ, соду и т. д.), во-вторых, содержат магний, удобрительные свойства которого доказаны бесспорно.

Перечисленные выше работы освещают преимущественно технологические вопросы, почти не затрагивая состава и структуры образующихся соединений, содержащих магний и кремний.

Настоящая работа ставила задачу частично восполнить этот пробел путем изучения не только условий получения, но и структуры магний- и кремнийсодержащих фосфатов.

В качестве исходных веществ применялись: апатит с содержанием 39,08 % P_2O_5 , фосфорит с 26,6 % P_2O_5 и 12,3 % SiO_2 , окись магния и кварцевый песок (химически чистые), природный серпентин с 38,5 % MgO и 38,96 % SiO_2 .

Апатит под микроскопом имеет вид правильных кристаллов голубого цвета, анизотропных, со слабым двупреломлением, характерным для него отрицательным знаком оптической индикатрисы. Показатель преломления апатита 1,62—1,63.

Фосфорит под микроскопом обнаруживает два вида фосфатных зерен: кристаллические (апатит) и аморфные (составляют не более 10 % от общего числа различных зерен). Аморфные фосфаты имеют показатель преломления между 1,60 и 1,62. Округлые зерна апатита сцементированы карбонатами или аморфными фосфатами. Кроме того, имеются столбики и палочки апатита внутри аморфных фосфатов. В виде примесей, обычных для фосфоритов, встречаются зерна кварца, карбонатов, различных глинистых и слюдяных минералов.

Окись магния представляет собой округлые зерна зеленоватого цвета с показателем преломления 1,57 (данные относятся к аморфному продукту). Кварцевый песок имеет форму правильных кристаллов гексагональной сингонии с двупреломлением 0,009 (белый цвет 1-го порядка) с показателем преломления 1,55. Серпентин под микроскопом имеет вид кристаллических пластинчатых, листоватых и волокнистых зерен зеленоватого и серого цвета, с характерным для него раковистым, зернистым изломом. Показатель преломления 1,51.

Опыты спекания (или сплавления) проводили в криптоловой печи. Шихту хорошо перемешивали и вносили в алундовый тигель, затем тигель помещали в нагретую печь. Температуру измеряли конусами Зегера. По истечении определенного времени тигель, извлекали из печи и охлаждали быстро (в водопроводной воде) или медленно (в эксикаторе). Содержимое тигля затем извлекали, растирали в агатовой ступке до тонкого порошка, просеивали через сито 200 меш.

В полученных продуктах определяли содержание P_2O_5 общей,

лимонно-растворимой, CaO , MgO и SiO_2 . Фосфорная кислота определялась весовым стандартным методом Бехтера — Вагнера, окись магния — по методу Шмитца осаждением фосфорно-аммонийной солью на холоду, окись кальция — объемным методом Пасена. Кремнекислоту определяли весовым методом.

Кроме химического анализа образцы обычно подвергали кристаллооптическому анализу для выявления оптических свойств соединений: двупреломления, показателя преломления, анизотропии и др. Особенно важен показатель преломления, поскольку он специфичен для каждого вещества. Все исследования по кристаллооптическому анализу проведены на поляризационном микроскопе. Показатели преломления определяли иммерсионным методом, двупреломление — по интерференционным цветам согласно таблице Мишель—Леви, изотропность и анизотропность находили в скрещенных николях.

В некоторых случаях проводили качественный микроанализ, в частности применяли локализованные реакции. Вещества исследовали частично в шлифах, а в большинстве случаев — в препаратах. Часть образцов подвергали помимо химического и кристаллооптического рентгеноструктурному анализу.

Первые опыты сплавления с химически чистыми веществами (MgO и SiO_2) показали, что при $1400\text{—}1500^\circ\text{C}$ в зависимости от способа охлаждения расплавленной массы образуются различные вещества. При медленном охлаждении получают продукты, плохо растворяющиеся в 2 % лимонной кислоте. Степень разложения P_2O_5 апатита не превышает 26—27 % независимо от изменения других условий: нормы вводимых добавок, температуры и продолжительности спекания.

Кристаллооптические исследования веществ, полученных при сплавлении 100 вес. ч. апатита с 35 вес. ч. MgO и 25 вес. ч. SiO_2 , показали, что при медленном охлаждении получают сплавы по внешнему виду однородные, которые, однако, под микроскопом оказываются состоящими из нескольких компонентов. Показатели преломления большинства зерен близки друг к другу и находятся в пределах 1,61—1,62.

Незначительная часть зерен имеет показатель преломления порядка 1,57. Все зерна анизотропные со средним и даже высоким двупреломлением. Форма кристаллов различная. Наряду с зернами неправильной формы встречаются округлые. Наиболее характерной формой для большинства полученных образцов являются дендриты, состоящие из темных и светлых полос в форме «гармошек» и «решеток».

Почти все зерна покрыты «чешуйками», которые в скрещенных

николях ярко светятся. Дендриты имеют высокое двупреломление — цвета 3-го порядка. При температуре опыта 1400—1500 °С в сплавах данного состава содержится много дендритов, а при более низких температурах (1200 °С) они почти отсутствуют. Из этих данных можно заключить, что дендриты — это соединения магнийсиликофосфатов, образующихся при высоких (выше 1300 °С) температурах. Лимонно-растворимая фосфорная кислота в этих образцах не превышает 3—4 %.

При исследовании химии и химической технологии термофосфатов ранее [9] было установлено, что в основном фосфатное вещество термофосфатов представлено соединением CaNaPO_4 — кальцийнатрийфосфатом, хорошо растворяющимся в 2 % лимонной кислоте. При кристаллизации он образует широкоразветвленные дендриты, имеющие параллельные лучи в трех направлениях с углом между ними 60°. При дальнейшем росте кристаллов лучи дендритов распадаются на отдельные зерна, которые постепенно увеличиваются и приобретают круглую или дискообразную форму.

В отличие от этих дендритов дендриты, образуемые магнийсиликофосфатами, совершенно не растворяются не только в 2 %, но и в концентрированных растворах лимонной кислоты. По мере кристаллизации они не распадаются на отдельные зерна, образуя, напротив, скопления в виде множества сросшихся палочек и столбиков. По оптическим свойствам они отличаются от дендритов кальцийнатрийфосфата значительно большим двупреломлением и несколько большим показателем преломления. Светящиеся в скрещенных николях «чешуйки» можно отнести к волластониту CaSiO_3 . Они встречаются в сплавах чаще всего в виде сферолитов — зерен с радиально-лучистым строением. При быстром охлаждении расплава того же состава шихты образуются гранулированные стекловидные зерна размером 1—2 мм. В 2 % лимонной кислоте они растворяются почти полностью. Зерна хрупкие, легко растирающиеся в порошок.

Под микроскопом большинство частиц представляет собой стекловидные зерна, изотропные, с характерным для стекла раковистым изломом, показателем преломления 1,61—1,62. Не растворимый в 2 % лимонной кислоте остаток (около 3 % спека) состоит в основном из анизотропных зерен, наблюдавшихся ранее в образцах, полученных при медленном охлаждении.

В следующей серии опытов были получены образцы фосфата путем плавления фосфорита, MgO и SiO_2 в соотношении: 100 вес. ч. фосфорита, 35 вес. ч. MgO , 25 вес. ч. SiO_2 .

Охлажденная быстрым выливанием в воду расплавленная масса, как и в предыдущем случае, превратилась в гранулированный

продукт, в виде мелких стеклообразных шариков зеленого цвета, очень хрупких на ощупь, легко растирающихся в серовато-зеленый порошок. Под микроскопом продукт представлен однородным изотропным веществом с показателем преломления 1,618—1,620. Не растворимый в 2 % лимонной кислоте остаток составляет всего 3—4 % и представлен анизотропными зернами с высоким двупреломлением — голубые и розовые цвета высшего порядка.

Проведенные нами подсчеты показали, что состав лимонно-растворимой части этих продуктов может быть выражен следующей приближенной формулой: $P_2O_5 \cdot 4,2 - 5,0CaO \cdot 3,1 - 3,6MgO \cdot 3,1 - 4,0SiO_2$.

Следует также отметить, что сплавы фосфорита с химически чистыми веществами содержат P_2O_5 почти полностью в лимонно-растворимой форме.

В дальнейших опытах химически чистые реактивы были заменены природными минералами, содержащими MgO и SiO_2 примерно в таких соотношениях, как в вышеприведенных опытах. В качестве такого материала применялся серпентин.

Для сравнения эффекта, полученного при быстром и медленном способах охлаждения расплавов, опыты проводили на смесях одного состава. Оказалось, что с увеличением содержания серпентина в шихте при быстром способе охлаждения расплава соответственно уменьшается не растворимый в 2 % лимонной кислоте остаток и одновременно увеличивается лимонно-растворимая P_2O_5 для расплава из 100 вес. ч. фосфорита и 60 вес. ч. серпентина. Степень разложения фосфорита в оптимальных условиях достигает 98 %.

При медленном охлаждении тех же образцов с увеличением количества серпентина в шихте переход P_2O_5 в лимонно-растворимую форму остается низким и степень разложения фосфорита не превышает 25—27 %.

По внешнему виду продукты быстрого охлаждения представляют собой стекловидные зерна от светло- до темно-зеленого цвета, очень хрупкие, легко растирающиеся в порошок серого цвета. Продукты медленного охлаждения — очень твердые вещества, темно-зеленого цвета, с трудом поддающиеся истиранию. Даже невооруженным глазом видны в них «иголочки» кристаллического вещества — перекристаллизованного из расплава апатита.

Быстро охлажденные сплавы, как и в предыдущих случаях, представлены однородными изотропными зернами с показателем преломления 1,6180—1,6186. Небольшая часть анизотропных зерен имеет показатель преломления 1,57.

Из данных кристаллооптического анализа можно сделать вывод, что медленное охлаждение способствует образованию прочных

кристаллов, не растворяющихся даже в слабых растворах (до 10 %) соляной кислоты. Видимые на глаз «иголки» являются перекристаллизованным апатитом. Соответствующие расчеты показали, что химический состав данного образца плавленных фосфатов может быть выражен следующей приближенной формулой: $P_2O_5 \times 4,0 - 5,3CaO \cdot 3,1 - 3,8MgO \cdot 3,1 - 4,7SiO_2$.

Рентгеноструктурные исследования снеков и сплавов фосфорита (апатита) с серпентином (или смесью MgO и SiO_2) показали, что при медленном охлаждении, как правило, образуются кристаллические вещества, близкие по своей структуре к фторапатиту.

При быстром охлаждении сплавов в случае образцов, содержащих P_2O_5 полностью в лимонно-растворимой форме, рентгенограммы подтверждают отсутствие кристаллических веществ в продуктах; число линий на рентгенограммах очень ограничено, большинство из них размыто, что свидетельствует об аморфном характере веществ. С уменьшением нормы серпентина в смеси на соответствующих рентгенограммах увеличивается число линий и расположение их становится близким к фторапатиту.

Выводы

1. Показано, что продукты медленного охлаждения плавленных фосфатов представлены под микроскопом анизотропными зернами, дендритами со средним и высоким двупреломлением, показателем преломления 1,61—1,62. Лимонно-растворимая часть составляет не более 4 %.

2. Продукты быстрого охлаждения имеют вид стеклообразных зерен с характерным раковистым изломом, показателем преломления одних образцов 1,57—1,58, других — 1,61—1,62. Фосфорная кислота таких образцов полностью растворяется в 2 % лимонной кислоте.

3. Рентгенограммы образцов плавленного фосфата подтвердили, что кристаллическая часть продуктов представлена соединениями, близкими по своим данным к фторапатиту, а аморфная — к стеклу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палкина А. П., Головков М. П. // Журн. прикл. хим. 1934. Т. VII. С. 7.
2. *Ravnolds J. R.* // *Ind. Eng. Chem.* 1933. V. 24, P. 406.
3. *Ravnolds J. R.* // *Ind. Eng. Chem.* 1933. V. 27. P. 87.
4. Ваггаман В. Усвояемые фосфаты (перевод.) Фонд НИУИФ.
5. Детакур. Пат. № 1, 1914, 120, 917.
6. Мессершидт А. Ж. // Журн. прикл. хим. 1926. Т. 2. С. 134—136.
7. Розанов С. Н., Луковников Е. К. Из результатов вегетационных опытов в лабораторных работ. 1927—1928. Т. XV. С. 1.

8. *Wahlthala* // Ind Eng. Chem. 1943. V. 35. P. 7.
9. *Бектуров А. Б.* Исследование химии и химической технологии термофосфатов. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1947.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕННЫХ ФОСФАТОВ ИЗ ФОСФОРИТА КАРАТАУ И АСТРАХАНИТА¹

А. А. Черников [1—4] предложил новый способ получения удобрений типа томас-шлака, названного им фосфат-шлаком.

Для того, чтобы расплавить фосфорсодержащую шихту, требуется температура 1400—1500 °С. В первоначальном варианте получения фосфат-шлака основная идея автора заключалась в использовании теплоты отбросных доменных шлаков, получаемых при плавке чугуна на металлургических заводах.

Расплавленный шлак, имеющий температуру до 1400 °С, при взаимодействии с фосфоритной мукой образует продукт типа силикофосфата ($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Установить точный химический состав не представляется возможным ввиду сложности реакций, происходящих между компонентами: фосфоритом и шлаками. Полагают, что при высокой температуре в присутствии оксидов кальция и кремния происходит разрушение кристаллической структуры апатита (фосфорита), сопровождающееся переходом фосфорной кислоты в лимонно-растворимое состояние. Впоследствии автор в силу технических и организационных причин выдвинул новый вариант самостоятельного производства фосфат-шлака в специальных печах, по устройству и оборудованию аналогичных металлургическим. На дальнейших этапах исследования автор нашел возможным заменить доменный шлак обычным известняком. Проведенные им многочисленные лабораторные и заводские опыты показали, что во всех случаях получается высококачественный фосфат-шлак, содержащий 14—20 % лимонно-растворимой пентаоксида фосфора. Важнейшее значение названного способа изготовления фосфорных удобрений заключается в том, что он позволяет использовать фосфатные руды любого качества независимо от того, в каких соотношениях они содержат железо, алюминий, известь, кремнекислоту и другие примеси.

Выдающиеся исследования А. А. Черникова дают возможность использовать основные оксиды для получения высококачественных фосфорных удобрений, а также указывают путь для переработки фосфоритов не только кислотными или щелочными методами, но и

¹ *Труды* Института химических наук АН КазССР. 1957, т. 1. С. 42—52. Соавтор С. И. Калмыков.

методами с более доступными материалами (например, известняком). Основные окислы для получения усвояемых фосфатов в дальнейшем стали применять в широких масштабах. Так, в 1939 г. К. И. Загвоздкин [5] установил, что при плавлении апатита с окислами кальция и кремния с последующей грануляцией продукта происходит почти полный переход фосфорного ангидрида в лимонно-растворимую форму.

В 1943 г. Уайтхолл и Бриджер [6] использовали в качестве основного вещества магнийсодержащую породу — оливин — и получили плавеный фосфат, фосфорная кислота которого почти полностью растворима в 2 % лимонной кислоте.

Приблизительно с 1947 г. в этом же направлении были проведены исследования в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ) под общим руководством академика Е. В. Брицке. Лабораторные и заводские опыты проводили на апатитовом концентрате, апатитовой руде, фосфоритах Каратау, а также других месторождений. Этими работами установлено, что добавки оливинита или доломита к указанным видам сырья почти всегда дают удовлетворительные результаты. Содержание усвояемой пятиокси фосфора в зависимости от химического состава исходных материалов колебалось от 18 до 23 %. Авторы отмечают, что труднее всего плавится шихта, состоящая из фосфоритов Каратау и доломита.

В 1946 г. были начаты исследования фосфоритов Каратау в лаборатории минеральных удобрений Института химических наук АН КазССР с целью получения плавеных фосфатов. В качестве добавки использовали серпентин и синтетические материалы, по составу аналогичные оливиниту [7]. В результате был получен плавеный магниезиальный фосфат, содержащий 18,8 % общей и 18,6 % лимонно-растворимой пятиокси фосфора.

Плавеные фосфаты в настоящее время уже выпускаются за границей. Их производство в промышленных масштабах пока базируется на фосфоритах и природных материалах, содержащих магний чаще всего в виде силиката (оливина и серпентина).

В тех случаях, когда сочетание месторождений фосфатной руды и оливина благоприятны, данный способ себя оправдывает полностью (например, фирма «Перманент Метлс Корпорейшен»). В той же мере способ получения плавеных фосфатов может быть приемлем, когда необходимый материал является отходом какого-нибудь предприятия. Такой способ производства магниевого термофосфата осуществлен в Германии. Данные лабораторных и заводских испытаний показывают, что производство плавеных фосфатов скорее всего может быть налажено там, где имеются фосфатные

руды и надежные источники магнийсодержащих соединений, пригодных для переработки фосфатов. На территории Казахской ССР пока не найдено таких источников оливина. Применение же доломита, как указывалось, сопряжено с определенными трудностями. В поисках заменителя оливина для получения плавеных фосфатов мы обратили внимание на возможность использования для этой цели астраханита.

Запасы астраханита в Советском Союзе исчисляются многими десятками миллионов тонн. Только на территории Казахской ССР сосредоточено два крупных месторождения: Аралсульфат и оз. Тузкуль, причем последнее месторождение расположено вблизи горнохимического комбината Каратау. Наше исследование ставило задачей всесторонне изучить технологическую схему получения плавеных фосфатов на основе фосфоритов Каратау и астраханита².

Как известно, астраханит представляет собой двойную соль состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Часть астраханита в виде Na_2SO_4 представляет собой прекрасный реагент для получения термофосфатов даже в условиях спекания. Другая часть — MgSO_4 — не менее интересна для получения плавеных магниезиальных фосфатов.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения плавеных фосфатов послужили фосфорит Каратау, содержащий, %: P_2O_5 28,28; CaO 39,18; MgO 3,03; нерастворимый остаток 14,18; потери при прокаливании 5,84; F 2,08; природный аральский астраханит, имеющий после обезвоживания состав: Na_2SO_4 56,68 %; MgSO_4 41,28 %, кварц (97 % SiO_2); каменный уголь с зольностью 10 %.

Для сплавления составляли шихту из астраханита, фосфорита, кварца и угля. Опыты проводили в криптоловой печи, температура которой измерялась платино-платинородиевой термопарой. Шихту в количестве 10—15 г помещали в алундовые тигли, которые ставили в печь, заранее нагретую до заданной температуры, и выдерживали там определенное время. Затем тигли вынимали из печи; плав либо охлаждался на воздухе в тигле (воздушное охлаждение), либо быстро выливался в воду (водное охлаждение). Далее плав растирали до крупности 100 меш., сушили при температуре 80—100 °С, после чего анализировали на содержание общей и лимоннорастворимой пятиокиси фосфора, которую определяли во всех случаях стандартным весовым методом.

Опыты проводили в интервале температур 1300—1500 °С. Про-

² В статье не рассматриваются вопросы получения термофосфатов путем спекания обезфторенных фосфатов.

должительность сплавления в зависимости от состава шихты колебалась от 5 до 10 мин. Предварительными опытами установлено положительное влияние двуокиси кремния как на степень разложения фосфорита, так и на уменьшение вязкости плава, поэтому во всех опытах в шихту вносили 0,5 вес. ч. SiO_2 на 10 частей фосфорита.

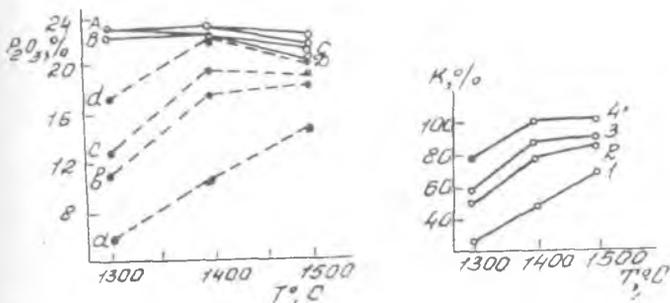
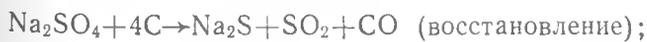


Рис. 1. Влияние температуры на содержание лимонно-растворимой P_2O_5 . Количество астраханита в шихте на 10 вес. ч. фосфорита: кривые А, а — 4,5 вес. ч.; В, в — 5; С, с — 5,5; Д, д — 6,0 вес. ч.; \bigcirc — \bigcirc — $\text{P}_2\text{O}_{50\text{бц}}$; \bullet — \bullet — P_2O_5 д.р.

Рис. 2. Влияние температуры на коэффициент разложения фосфорита Каратау. Количество астраханита в шихте на 10 вес. ч. фосфорита: 1 — 4,5; 2 — 5; 3 — 5,5; 4 — 6 вес. ч.

Изучение влияния температуры проводили при 1300, 1400 и 1500 °C для различного состава шихты с водным охлаждением плава³.

Данные представлены на рис. 1, 2. При температуре 1300 и 1400 °C при всех составах шихты общее содержание пятиокиси фосфора в продукте почти не изменяется и составляет 22,1—22,9 %. Уменьшение общего количества фосфорного ангидрида по сравнению с содержанием его в исходном сырье происходит в результате разубоживания оксидами магния и натрия, образующихся при восстановлении астраханита. Последовательность образования окислов из астраханита при высокой температуре в присутствии угля может быть представлена следующими уравнениями:



³ Таблицы см. в первоисточнике (прим. редколлегии).



(восстановление и термический распад);



Следует отметить, что окись магния может быть получена в результате как восстановления сульфата магния углем, так и его термохимического разложения. Совместные действия обоих факторов, несомненно, ведут к образованию MgO и в случае применения астраханита. Важно отметить, что при указанных выше температурах возгонка фосфора не наблюдается.

При дальнейшем повышении температуры до 1500 °С во всех четырех вариантах состава шихты заметно уменьшается общее содержание фосфорного ангидрида в готовом продукте против теоретического. Это уменьшение тем более заметно, чем большее количество астраханита вводится в шихту (опыты № 182, 183, 184).

Так, при повышении нормы астраханита до 5, 5,5 и 6 вес. ч. на 10 вес. ч. фосфорита содержание общей P₂O₅ в продукте уменьшается на 1,54; 1,18 и 2,2 абс. % против соответствующих количеств при 1400 °С. Очевидно, при плавлении шихты выше 1400 °С имеет место некоторая потеря фосфора в результате его возгонки. По этой причине в дальнейшем опыты плавления шихты выше температуры 1400 °С нами не проводились.

Содержание усвояемой фосфорной кислоты в зависимости от температуры изменяется по-разному. В том случае, когда в шихту вводится наименьшее количество астраханита (4,5 вес. ч. на 10 вес. ч. фосфорита) увеличение усвояемой P₂O₅ выражается возрастающей прямой (рис. 1, кривая *a*). Эта линейная зависимость также сохраняется и для степени разложения фосфорита (рис. 2, кривая *1*). Совершенно по-другому изменяется количество усвояемой P₂O₅ в продукте при других трех составах шихты. Зависимость этого изменения представлена в виде ломаных линий на рис. 1 (кривые *b*, *c*, *d*).

При температуре 1300—1400 °С во всех случаях идет довольно резкое повышение содержания лимонно-растворимой P₂O₅. С повышением температуры от 1400 до 1500 °С она практически остается постоянной (кривые *b*, *c*), а при составе шихты 10 вес. ч. фосфорита и 6 вес. ч. астраханита — даже снижается (кривая *d*).

Если нагревать шихту, состоящую из 10 вес. ч. фосфорита, 4,5 вес. ч. астраханита и соответствующего количества угля до температуры 1300 °С, то получается продукт в виде спекшейся массы, которая из тиглей не выливается. Коэффициент разложения в этом случае равен 25,58 %.

Нагревание шихты того же состава при температуре 1400 °С позволяет получить продукты в виде вязкого плава. Содержание лимонно-растворимой P_2O_5 заметно увеличивается, и степень разложения повышается до 46,7 %. Наконец, при 1500 °С шихта расплавляется быстро, и степень разложения достигает 67,1 %. Как видно из рис. 2, в рассматриваемом случае для превращения фосфорного ангидрида в лимонно-растворимое состояние температурный фактор имеет решающее значение. С повышением температуры степень разложения постоянно растет.

При добавлении в шихту 5 и 5,5 вес. ч. астраханита получается жидкий плав, количество лимонно-растворимой P_2O_5 резко увеличивается (особенно при 1400, 1500 °С). При плавлении шихты, содержащей 6 вес. ч. астраханита, образуется продукт, где фосфорный ангидрид почти полностью переходит в лимонно-растворимую форму.

Из данных, приведенных выше, вытекает, что для превращения фосфорного ангидрида в лимонно-растворимую форму 1400 °С является оптимальной температурой процесса. Кроме того, на степень разложения фосфорита влияет и другой фактор — количество астраханита в шихте.

Как температура плавления шихты, так и уровень превращения P_2O_5 фосфорита в усвояемую форму находятся в прямой зависимости от количества астраханита. Эта зависимость изображена на рис. 3 (табл. 2). С повышением количества астраханита регулярно растет содержание лимонно-растворимой P_2O_5 и в предельном случае обе кривые сходятся, т. е. содержание лимонно-растворимой фосфорной кислоты становится равным общему ее содержанию в продукте. Следовательно, для получения продукта с высоким содержанием P_2O_5 необходимо проводить процесс плавления при температуре 1400 °С в весовом соотношении астраханит:фосфорит, равном 6:10.

В процессе плавления фосфорита с астраханитом, как указывалось выше, происходит восстановление астраханита в присутствии угля или его термическое разложение. Для того, чтобы выяснить влияние составляющих астраханит сульфатов, проводили опыты отдельно с чистыми сульфатами натрия и магния.

Влияние сульфата натрия на степень превращения фосфорного ангидрида в усвояемую форму изучали при температуре 1400 °С в течение 5 мин, в алундовых тиглях. Уголь брали в количестве, необходимом для восстановления Na_2SO_4 . Результаты опытов представлены в табл. 3 и на рис. 4.

Как видно, при сплавлении фосфорита с сульфатом натрия в весовом соотношении 10:4,5 при температуре 1400 °С и продолжи-

тельности 5 мин почти весь фосфор переходит в лимонно-растворимую форму только в условиях быстрого охлаждения плава в воде (рис. 4, кривые 1, 4). Если же охлаждать плава на воздухе в тигле, то для достижения той же степени разложения требуется 5,5 и 6 вес. ч. сульфата натрия (рис. 4, кривые 2, 3).

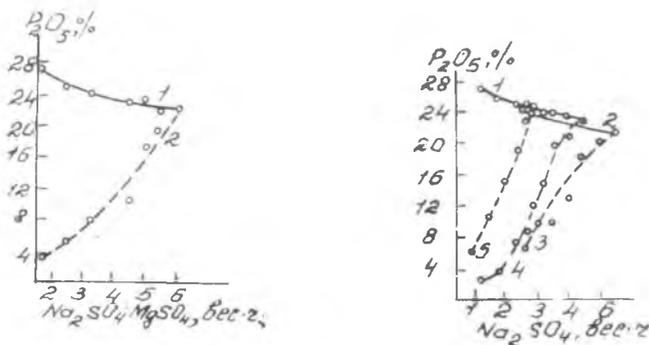


Рис. 3. Влияние количества астраханита на степень разложения фосфорита Каратау при 1400 °С. 1 — $P_2O_{5\text{общ}}$; 2 — $P_2O_{5\text{л.-р.}}$.

Рис. 4. Влияние сульфата натрия на степень разложения фосфорита Каратау: 1, 4 — водное охлаждение плава; 2, 3 — воздушное охлаждение (1, 2 — $P_2O_{5\text{общ}}$, 3, 4 — $P_2O_{5\text{л.-р.}}$)

При водном охлаждении фиксируется или происходит «закалка» получающейся высокотемпературной модификации трикальций-фосфата ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), т. е. водное охлаждение предотвращает обратный переход хорошо растворимой α -модификации трикальций-фосфата в нерастворимую β -форму ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

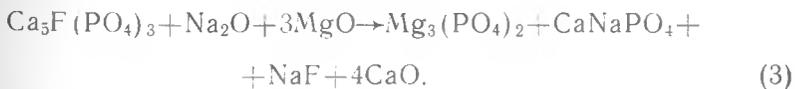
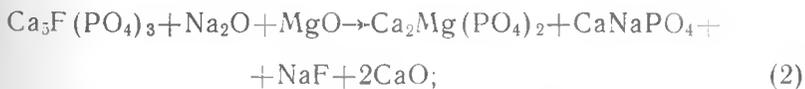
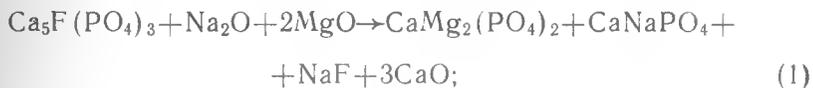
Вслед за опытами по сплавлению фосфорита с сульфатом натрия проведены опыты с сульфатом магния при тех же условиях. В этих опытах шихта почти не плавилась и продукт получался в виде спекшейся массы. При различной варiances состава шихты количество лимонно-растворимой P_2O_5 в продукте не превышало 3—5%. Отсюда следует, что в этих условиях взаимодействие между фосфатным веществом фосфорита и оксидом магния происходит лишь в ничтожной степени.

В табл. 4 представлены данные по изучению влияния сульфатов натрия и магния на степень разложения фосфорита при их совместном присутствии. Опыты проводили в следующем порядке. К постоянному количеству в шихте фосфорита, сульфата магния и кремнекислоты добавляли возрастающее количество сульфата натрия.

Температура процесса была 1400 °С. Продолжительность каждого опыта составляла 7 мин. По окончании плавления тигли выгружали из печи и содержимое их охлаждали в воде.

Полученные данные представлены на рис. 4 (кривая 5). Как видно, по мере увеличения нормы сульфата натрия степень превращения фосфорного ангидрида в усвояемую форму возрастает непрерывно, достигая максимального значения (97 %) при весовом соотношении фосфорита и сульфата натрия, равном 10:2,71. Другими словами, норма сульфата натрия резко сокращается. Если при плавлении фосфорита с одним сульфатом натрия для достижения того же эффекта на 10 вес. ч. фосфорита требуется 4,5 вес. ч. сульфата натрия (рис. 4, кривая 4), то в данном случае расход сульфата натрия составляет всего лишь 2,71 вес. ч., т. е. его норма в присутствии сульфата магния сокращается на 1,8 вес. ч., или на 40 %.

Уменьшение нормы сульфата натрия можно объяснить следующим образом. В условиях опыта сульфат магния разлагается с образованием MgO и SO₂. Так как в процессе плавления образуются вещества в виде Na₂O, Na₂S с низкой температурой плавления, то одновременно резко снижается температура плавления MgO. В целом конечный плав получается жидкий и хорошо выливается из тиглей, за исключением опыта № 356. В расплавленном состоянии окись магния, по-видимому, вступает в химическое взаимодействие с фосфатным веществом фосфорита и образует лимонно-растворимые соединения. Характер этого процесса в настоящее время еще остается неясным, но можно высказать следующее предположение: окись магния в расплавленном состоянии взаимодействует с фосфатным веществом по одному из приведенных уравнений:



Возможность образования CaNaPO₄ из фосфорита и сульфата натрия была показана исследованиями ряда авторов [8—12] и не вызывает сомнений. Экспериментальных данных, свидетельствующих о возможности образования кальциймагнийфосфатов, пока нет. Косвенным доказательством образования кальциймагнийфосфатов

является в нашем примере хорошая растворимость в 2 % лимонной кислоте $Mg_3(PO_4)_2$ и высокотемпературной формы $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$. Можно думать, что часть плава представляет собой $CaNaPO_4$, образованного в результате взаимодействия фосфорита с сульфатом натрия, а другая часть представлена в виде тримагнийфосфата. Если образуется кальциймагнийфосфат по уравнениям (1) и (2), то также можно предположить диссоциацию этих фосфатов:



Таким образом, в конечном продукте имеются следующие фосфаты: $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ и $CaNaPO_4$. Более детальное изучение указанных предположений нами проводится в настоящее время.

Выводы

1. Изучены условия получения плавящихся фосфатов из фосфоритов Каратау и щелочных добавок в виде сульфатов натрия и магния, а также природного астраханита в восстановительной атмосфере.

2. Установлено влияние температуры и состава шихты на процесс сплавления фосфорита с астраханитом. При температуре 1400 °С и весовом соотношении фосфорита к астраханиту, равном 10:6, в условиях водного охлаждения получается продукт, фосфорный ангидрид которого полностью находится в лимонно-растворимой форме.

3. Лабораторными исследованиями доказано, что сульфаты натрия и магния при совместном присутствии оказывают положительное влияние на разложение фосфоритов Каратау в процессе сплавления.

4. Показана возможность получения плавящихся фосфатов путем замены в шихте природных силикатов магния и дефицитного сульфата натрия астраханитом. При этом получается продукт с содержанием 22—23 % общей пятиокси фосфора, которая полностью растворима в 2 % лимонной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черников Л. А. // Техника. 1934, от 4 и 6 июня.
2. Черников Л. А. Патент № 1112 от 1938 г.
3. Черников Л. А. // Бюл. бюро изобретений. 1940. № 18.
4. Черников Л. А. // Бюл. бюро изобретений. 1940. № 3.
5. Загвоздкин К. Н., Барилко Н. А. // ЖПХ. 1947. Т. XX, № 6. С. 502—514.
6. Waltheel I. H., Bridger G. L. // Ind. Eng. Chem. 1943. V. 35, N 7. P. 774.

7. Тимофеева В. А., Бектуров А. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1951. Вып. 4. С. 71—75.
8. Бектуров А. Б. Исследование химии и химической технологии термофосфатов. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР. 1947.
9. Wolters. // Landwirtschaftliche Jahrbucher. 1904. V. 33.
10. Острияков, Горизонтов // Уч. зап. Казанского ун-та. 1912.
11. Gnerney A. // I. Ind. Eng. Chem. 1924. N 16. P. 233.
12. Успенский П. А. Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ. 1911. № 6. С. 292.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБЕСФТОРИВАНИЯ ФОСФОРИТА КАРАТАУ В ЦИКЛОННОЙ ПЕЧИ¹

Изучению обесфторивания фосфатных руд посвящен ряд работ [1—4]. Однако вопросам кинетики этого процесса внимания почти не уделялось, если не считать лабораторных исследований, проведенных в статистических условиях [1, 2].

Настоящее сообщение содержит результаты изучения процесса обесфторивания фосфоритной муки Каратау в динамических условиях на опытно-промышленном циклонном энерготехнологическом агрегате. Циклонная печь агрегата имеет объем 5,4 м³, диаметр 1,6, высоту 2,75 м. Сырье вводят через охлаждаемый патрон, установленный в центре крышки печи. В качестве топлива применяли мазут.

Сущность метода заключается в плавлении и обесфторивании фосфоритной муки при температуре около 1500 °С с последующей закалкой полученного плава в воде. При этом протекает известная реакция гидротермического разложения фторапатита за счет паров воды, образующихся при сжигании топлива: $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 + 2\text{HF}$.

Далее гидроксипатит распадается по уравнению $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{PO}_4)_6 \rightarrow 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$.

Как показали исследования [5], процесс обесфторивания частиц фосмуки в циклонной печи проходит вначале в высокотемпературном закрученном газоздушном потоке, т. е. во взвешенном состоянии (в «объеме»). Эта зона занимает объем в верхней части печи — на расстоянии до 1,6 м от крышки.

Ниже этой высоты практически все частицы под действием центробежной силы отбрасываются на стенку печи, образуя слой расплава, где при непрерывном его перемещении и заканчивается обесфторивание.

Цель настоящей статьи — оценить кинетику процесса обесфто-

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая, 1971. № 2. С. 6—10. Соавторы М. Т. Копбасаров, В. В. Тихонов.

ривания в динамических условиях и определить константы скорости реакции, проходящей в «объеме» и слое расплава.

При изучении скорости процесса поддерживалась постоянная нагрузка по фосмуке и пробы отбирали через 10 мин из пяти лючков, расположенных по высоте печи. Частицы в «объеме» улавливались водоохлаждаемым зондом, который вводили на расстоянии, равном половине радиуса печи, а пробы плава отбирали у ее стенки. Наряду с этим плав анализировали как из ванны, так и после его грануляции.

Фтор определяли спиртовым и алюминий-арсеназовым методом, в отдельных случаях применялся торневый метод [6]. Указанные методы дают результаты с некоторым расхождением, но определенная относительная зависимость изменения содержания фтора сохраняется при любой методике. Нами приводятся данные, полученные испытываемым в настоящее время применительно к плавящим обесфторенным фосфатам алюминий-арсеназовым методом.

Для усреднения результатов анализа по содержанию фтора в продуктах, находящихся во взвешенном состоянии и слое расплава, нами построена и описана кривая степени обесфторивания по всей высоте печи [5]. В настоящем сообщении исходные данные для оценки скорости процесса взяты из указанной работы, но применяются для «объема» и слоя отдельно. По этим данным, содержание фтора постепенно уменьшается по мере движения частиц сверху вниз.

При изучении кинетических закономерностей обесфторивания в «объеме» концентрация фтора в продуктах на разной высоте печи рассчитана путем интерполяции экспериментальных данных [5] для пяти точек, расположенных на расстоянии от 0,96 до 1,6 м от крышки. Время пребывания частиц на участках между точками определяли исходя из их осевой скорости по формуле $\tau = \frac{H}{W_z}$, где τ — время, с; H — высота участков циклона, м; W_z — осевая скорость, которая при расходе мазута 2,4 т/ч и нагрузке по фосмуке 5,5 т/ч, по аэродинамическим кривым [7] оказалась равной 24 м/с.

Эти данные приведены на рис. 1, а в координатах $\lg C - \tau$. Линейная зависимость указывает на то, что процесс обесфторивания, протекающий в «объеме», описывается уравнением первого порядка. Поэтому константа скорости подсчитана по уравнению

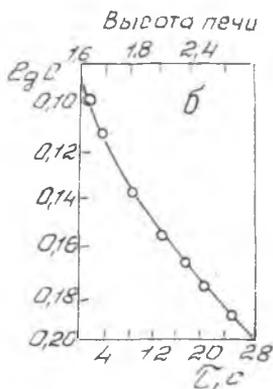
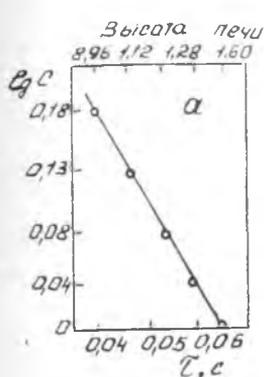
$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C},$$

где C_0 — начальная концентрация фтора, %; C — количество фтора, оставшегося в расплаве, %; τ — время пребывания частиц, с.

Средняя величина константы скорости реакции составила 16,3. Рассмотрим эти зависимости для слоя расплава, стекающего по стенкам печи. Поскольку при непрерывной работе циклонной камеры экспериментально определить толщину слоя расплава не удается; ее рассчитывали по формуле, приведенной в статье [8]:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{G \cdot \eta}{\pi \cdot D \cdot \gamma}} \cdot f_1(t_n),$$

где δ — толщина слоя расплава, мм; G — расход фосмуки в циклонную камеру, т/ч; η — коэффициент улавливания частиц расплавленной фосмуки слоем расплава; D — диаметр циклонной печи, м; γ — удельный вес частиц расплавленной фосмуки, т/м³; $f_1(t_n)$ — функция от температуры плавления.



Зависимость логарифма концентрации фтора (вес.%) от времени пребывания частиц во взвешенном состоянии в объеме печи (а) и продукта в пленке расплава (б)

Для фосфоритов Каратау $f_1(t_n)$ оказалась равной 0,9. Мы рассчитали, что средняя толщина слоя расплава при нагрузке по фосмуке 5,5 т/ч составляет 7—8 мм. Одновременно с этим нами сделаны замеры толщины слоя в холодной циклонной камере после резкой остановки.

При указанной нагрузке толщина слоя застывшего расплава равномерно увеличивается сверху вниз. При этом по высоте циклона на расстоянии 400—450 мм от крышки печи толщина расплава равна 2—3 мм, а в средней части печи — около 8 мм, т. е. результаты измерений совпадают с расчетными данными. Исходя из

толщины слоя расплава и производительности печи вычислено время пребывания продукта на определенном участке по высоте печи.

Концентрацию фтора в слое расплава также рассчитывали путем интерполяции по данным [5] для восьми точек по высоте циклона от 1,6 до 2,7 м. Соответственно этим точкам определено время пребывания продукта в слое расплава, которое оказывается значительно больше времени пребывания в «объеме» и составляет 26,7 с. Зависимость логарифма концентрации фтора в указанных выше точках слоя расплава от времени выражена кривой, представленной на рис. 1, б.

По данным [1], при удалении фтора из расплавленного апатита скорость реакции описывается уравнением первого порядка. Там же было показано, что константа скорости при 1500—1600 °С изменяется пропорционально скорости газа в печи по уравнению $K = b \cdot v^{0,3}$, где K — константа скорости; v — скорость газа в печи, см/мин; b — постоянная величина.

Авторы [1] предполагают, что эта зависимость константы сохраняется и для области турбулентного течения плава, но показатель степени при этом выше 0,3. Поэтому при постоянной скорости газа в циклоне константа скорости обесфторивания в слое также будет постоянной.

Некоторое отклонение от линейной зависимости $\lg C - \tau$ (см. рис. 1, б) можно, очевидно, объяснить тем, что найденная толщина слоя не соответствует истинной. При расчете продолжительности пребывания продукта в движущемся слое расплава нами принято, что толщина его по высоте изменяется линейно. Однако, по литературным данным [9], она имеет вид слабовогнутой кривой, аналогичной приведенной на рисунке.

С другой стороны, кривая $\lg C - \tau$, отражающая резкое уменьшение скорости процесса обесфторивания, указывает на то, что процесс, возможно, связан с переходом реакции из кинетической области в диффузионную вследствие значительного увеличения толщины слоя расплава.

Тем не менее для оценки скорости процесса в слое расплава нами рассчитаны константы скорости по уравнению первого порядка. Эти константы для различных точек по высоте печи изменяются от $1 \cdot 10^{-2}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$, т. е. уменьшаются по мере продвижения расплава сверху вниз. Полученные величины позволяют сравнить скорость реакции обесфторивания, протекающей во взвешенном состоянии (в «объеме») и в слое расплава. В первом случае $K = 16,3$, а во втором — $1 \cdot 10^{-2} \div 0,8 \cdot 10^{-3}$, т. е. скорость реакции в «объеме» на 3—4 порядка выше, чем в слое.

Выводы

1. Изучена скорость процесса обесфторивания фосфоритной муки Каратау в динамических условиях в промышленной циклонной печи.

2. Показано, что скорость реакции, протекающей в «объеме» печи, описывается уравнением первого порядка. В слое расплава наблюдается некоторое отклонение от него, что, очевидно, связано с переходом реакции в диффузионную область.

3. Скорость обесфторивания в «объеме» на 3—4 порядка выше, чем в слое расплава. Это позволяет соответствующим образом выбирать условия технологического режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elmore K. L., Huffman E. O., Wolf W. W. // *Ind. Eng. Chem.* 1942, V. 34, P. 40.
2. Hignett T. P., Hubluch T. N. // *Ind. Eng. Chem.* 1946, V. 38, P. 1208.
3. Masintire W. H., Wintebbers S. H., Hatcher B. W., Palmer G. // *Soil. Sci.* 1944, V. 57, P. 423.
4. Вольфович С. И., Илларионов В. В., Ионас А. А., Малый А. Л., Ремен Р. Е. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М.: Химия, 1964.
5. Золотко Е. П., Сидельковский Л. Н., Копбасаров М. Т., Тихонов В. В. // *Химия и технология минеральных удобрений и природных солей.* Алма-Ата: Наука КазССР, 1969, С. 26.
6. Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений. М.: Химия, 1966.
7. Золотко Е. П., Сидельковский Л. Н. Исследование аэродинамики циклонной камеры с нижним выводом газов // Докл. науч.-исслед. работ за 1967 г. М., 1967.
8. Сидельковский Л. Н., Шевелев В. Н. Тепловая работа пленки расплава в технологических циклонных камерах // Докл. науч.-техн. конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1966—1967 гг. Секция промышленной теплоэнергетики. М., 1967.
9. Троянкин Ю. В., Шелепов Е. П. Анализ течения пленки расплава в циклонной камере // Там же.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ НА УДОБРЕНИЯ¹

По запасам и качеству сырья фосфориты Каратау являются крупнейшим месторождением СССР. С учетом особенностей химического состава (высокое содержание карбонатов магния, кальция и т. д.) мы всегда считали наиболее целесообразным применение

¹ Материалы Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Изд-во АН КазССР, 1959.

термического и термощелочного метода переработки фосфоритов с получением термофосфатов. Под названием термофосфатов в настоящее время объединена большая группа фосфатных удобрений, получаемых путем спекания, сплавления или обесфторивания фосфоритов (апатита) с различными добавками или без добавок при высоких температурах (1200—1500 °С).

Удобрения, получаемые указанными методами, обычно отличаются высоким содержанием фосфорного ангидрида и хорошими физическими свойствами.

Проведенные многочисленные лабораторные опыты, проверенные в дальнейшем на укрупненных и заводских установках, показали, что путем спекания фосфоритов Каратау с сульфатом натрия и углем получается удобрение, содержащее 19—20 % усвояемой фосфорной кислоты.

Термофосфат с высоким содержанием фосфорного ангидрида также получают при спекании фосфоритов с астраханитом, большие запасы которого имеются вблизи месторождения фосфоритов Каратау (оз. Тузкуль) и в районе Аральского моря.

Из данных химического анализа, оптических и рентгенографических исследований нами установлено наличие в термофосфатах, приготовленных путем спекания трикальцийфосфата со щелочными солями, трех родов фосфатов: а) растворимого в воде; б) растворимого в слабом растворе лимонной кислоты; в) не растворимого ни в воде, ни в лимонной кислоте.

Наиболее распространенной в термофосфатах и интересной с точки зрения агрономической ценности является вторая группа фосфатов (кальциево-натриевая). Выяснение химической природы, состава и структуры представляет интерес как с теоретической, так и с прикладной стороны.

Другим перспективным методом переработки фосфоритов Каратау является сплавление их с добавками или без добавок. Проведенные опыты сплавления фосфоритов с астраханитом показали, что этим методом может быть получено удобрение, содержащее 23—24 % усвояемой P_2O_5 . Наряду с фосфором удобрение содержит достаточное количество лимонно-растворимых соединений магния.

Первые укрупненные опыты плавления фосфоритов с астраханитом проведены в циклонной печи, внутренний диаметр циклона которой был 430, высота 780 и диаметр выходного сопла 180 мм. Производительность такой печи составляла 3—3,8 т/м³/ч.

В разогретую печь из бункера шнековым питателем в циклон непрерывно подается шихта, которая разбрасывается сильной струей поступающего воздуха. Подача в печь воздуха регулируется

в широком интервале. Температура в циклоне поддерживается на уровне 1400 °С.

Интенсивное горение жидкого или твердого топлива в циклоне обеспечивает быстрое плавление шихты во взвешенном состоянии. Степень разложения фосфоритов при этом достигает 96—99 %. Содержание фтора в продуктах плавления колеблется в пределах 0,04—0,1 %.

Таким образом, в циклоне происходит процесс плавления шихты и почти полное обесфторивание продукта. Основным фактором, влияющим на удаление фтора, является присутствие значительных количеств кремнекислоты и водяных паров, образующихся при сгорании жидкого топлива и обезвоживании астраханита.

Предварительные опыты плавления фосфатов в циклонной печи указывают на несомненные преимущества этого метода. На установках циклонного типа обеспечивается непрерывность процесса, высокая производительность, применение в качестве горючего не только жидкого, но и твердого топлива.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕННЫХ ОБЕСФТОРЕННЫХ ФОСФАТОВ В ЦИКЛОННОЙ ПЕЧИ¹

Плавленные обесфторенные фосфаты в настоящее время представляют интерес как удобрения и кормовые продукты для животноводства. Получают их путем термической обработки фосфоритов или апатита при высоких температурах.

Авторами был изучен процесс плавления и обесфторивания фосфорита Каратау в циклонной печи, где в качестве добавки, понижающей температуру плавления, применялся аральский астраханит. Лабораторные опыты проводили на модельной установке циклонной печи объемом 0,1 м³ в Институте энергетики АН КазССР.

В результате сплавления фосфорито-астраханитовых шихт при температуре 1400 °С была установлена возможность получения плавленных обесфторенных фосфатов с содержанием 23—25 % усвояемой пятиокси фосфора и до 0,14 % фтора. В циклонной печи обесфторивание продукта происходит за счет паров воды, образующихся при сгорании жидкого топлива, и процесс протекает за такой промежуток времени, в течение которого шихта успевает расплавиться.

Получение жидкого обладающего хорошей текучестью плава,

¹ В кн.: *Тезисы докладов на конференции по циклонным процессам*. 21—24 сентября 1960 г. Алма-Ата. 1960. С. 30—31. Соавторы С. И. Қалмыков, В. В. Тихонов.

достигается путем добавления к 100 вес. ч. фосфорита, 20—30 вес. ч. астраханита. Такое количество соли позволяет значительно снизить температуру плавления и уменьшить вязкость расплавленной массы. На содержание общей P_2O_5 в продукте эта добавка отражается мало, так как в результате восстановления сульфатов сера полностью выделяется в газовую фазу, а оставшаяся от астраханита часть не превышает 40 % его веса.

Наряду с указанными факторами применение астраханита одновременно приводит к образованию лимонно-растворимых соединений типа кальцийнатрийфосфата. Опытами показано, что в зависимости от состава фосфорито-астраханитовых шихт производительность модельной и стендовой печи находится в пределах 1,6—1,9 т/м³ ч.

На основе полученных данных рассматриваются пути получения плавящихся обесфторенных фосфатов в циклонной печи как с добавками щелочных реагентов, так и без них.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБЕСФТОРИВАНИЯ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ В РАСПЛАВЕ ¹

Процесс обесфторивания природных фосфоритов идет с приемлемой для технологии скоростью лишь при температурах выше 1400 °С [1]. В этих условиях большинство фосфоритов бассейна Каратау находится в расплавленном состоянии [2], что и предопределяет способ их переработки.

Первоначально термическое обесфторивание природного фосфорита исследовано в условиях прокаливания смеси фторапатита с кремнеземом в присутствии паров H_2O [3], изучено влияние различных факторов на процесс [4].

Впервые теоретическое обоснование процесса обесфторивания фосфоритов в расплаве дано в работе [5]. Изучая влияние состава и толщины слоя материала, концентрации водяных паров и скорости печных газов на процесс обесфторивания африканского фосфорита при 1450—1600 °С, авторы показали, что скорость реакции определяется процессами на границе раздела фаз и диффузией в расплаве. По мнению авторов, основную роль в обесфторивании играет водяной пар, а SiO_2 лишь облегчает диффузионные процессы. В работах [1, 6, 7] показано положительное влияние на процесс повышения температуры, понижения концентрации HF , наличия водяных паров, кремнекислоты, и других добавок.

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1980. № 2. С. 1—6. Соавторы В. А. Урих, Д. П. Сынова.

Нами более детально изучено раздельное влияние основных факторов на процесс обесфторивания природных фосфатов.

Методика эксперимента

Исследования проводили на установке, обеспечивающей выдерживание образца в изотермических условиях с продуванием над образцом заданного количества воздуха определенной влажности. В качестве нагревателя использовали трубчатую электропечь с молибденовым нагревателем [2], температуру в рабочей зоне измеряли платино-платинородневой термопарой. Воздух, расход которого определяли реометром, пропускали через специальное поглощительное устройство, помещенное в термостат, где он насыщался водяными парами. Этот воздух с определенной влажностью нагревали и подавали в герметичную камеру печи, где находился исследуемый образец фосфорита в платиновой лодочке. Осушенный воздух получали пропуская его через поглотитель с хлористым кальцием, затем с фосфорным ангидридом. После выдерживания в печи в течение заданного времени лодочку с образцом (1 г) быстро извлекали и опускали в воду для закаливания расплава. Фтор анализировали методом отгонки с паром с последующим титрованием дистиллята раствором азотнокислого тория в присутствии индикатора ализарина красного S. Содержание других компонентов определяли традиционными весовыми методами. Исследования проводили в широком интервале температур (1250—1500 °С) от появления жидкой фазы (спекания) до области гомогенного расплава. В качестве исходных образцов взяты фосфоритная мука Каратау оптимального состава, используемая в цехе обесфторенных фосфатов Джамбулского суперфосфатного завода (P_2O_5 26,7, F 2,55, н. о. 16,6 %), фосфорит Каратау с низким содержанием н. о. (н. о. 9,8, P_2O_5 30,2, F 2,73 %) и различные смеси на основе указанных фосфоритов. Количество и влажность воздуха, продуваемого над образцом (кроме случаев, когда изучались сами эти факторы), моделировали газовую фазу в промышленном плавильном аппарате для обесфторивания фосфоритов Каратау при использовании в качестве топлива природного газа (около 500 нм³ на 1 г расплава).

Результаты и обсуждение

Влияние температуры на скорость обесфторивания изучали на фосфорите оптимального состава с температурой плавления 1480 °С. Изменение степени обесфторивания в зависимости от температуры показано на рис. 1. С повышением температуры скорость реакции

увеличивается, однако только в расплаве достигается достаточно глубокое обесфторивание. Кинетический анализ приведенных данных свидетельствует, что до определенного предела скорость описывается уравнением первого порядка, т. е. процесс находится в кинетической области, затем, очевидно, лимитируется диффузией. С повышением температуры кинетическая область расширяется от 15 при 1250 до 80 % при 1550 °С. Для кинетической области нами по уравнению Аррениуса рассчитана энергия активации, которая

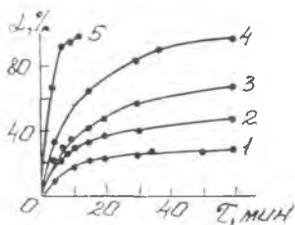


Рис. 1. Кинетические кривые обесфторивания при различной температуре: 1—1250; 2—1350; 3—1400; 4—1450; 5—1500 °С

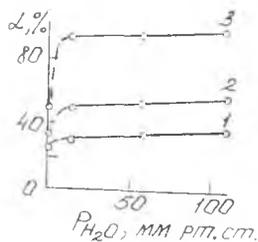


Рис. 2. Зависимость степени обесфторивания от упругости паров воды: 1—1350; 2—1450; 3—1500 °С

составляет $73,8 \pm 16,8$ ккал/моль. Высокое значение среднеквадратичного отклонения (16,8) искомой величины объясняется невозможностью экспериментально воспроизводить или точно учитывать поверхность образца, а обесфторивание является гетерогенным процессом, следовательно, скорость пропорциональна поверхности раздела реагирующих фаз.

Близкое значение энергии активации (68,8 ккал/моль) получено [8] и для процесса обесфторивания фторапатита в твердой фазе (в виде гранул 1—3 мм).

Влияние упругости паров воды. В работе С. И. Вольфовича с сотр. [1] отмечалось, что скорость обесфторивания значительно возрастает при увеличении концентрации водяного пара до 10—14 %. На рис. 2. приведена зависимость степени обесфторивания фосфорита (оптимальный состав) за 10 мин от упругости паров воды (расход воздуха 220 мл/мин). Как видно, глубина обесфторивания резко возрастает до упругости 14 мм рт. ст. (~ 2 вес. %).

Аналогичная зависимость установлена в работе [5] при обесфторивании африканского фосфорита (апатита), причем выше 2 % H_2O константа скорости реакции пропорциональна концентрации H_2O в степени 0,45. Степень обесфторивания при отсутствии паров

воды, возможно, завышена, поскольку трудно получить значительное количество совершенно сухого воздуха.

Низкую минимально необходимую концентрацию паров воды трудно объяснить, если сопоставить ее с количеством выделяющегося в условиях опыта фтора. Так, при 1500 °С за 10 мин из навески 1 г выделится 0,025 г фтора, а средняя упругость его паров составит около 7 мм рт. ст. Следовательно, концентрация паров воды 2 вес. % при 1500 °С обеспечит двукратный избыток ее против стехиометрии на образовании HF, а при 1350 °С — шестикратный.

Из приведенной зависимости следует, что для нормального обесфторивания достаточен двукратный избыток паров воды против стехиометрии. Таким образом, вода является только участником реакции и не оказывает заметного каталитического действия, так как в противном случае скорость возрастала бы пропорционально концентрации. Отсюда можно также предположить, что скорость не лимитируется степенью диссоциации паров H₂O, поскольку, например при 1500 °С, количество ионов OH⁻ будет на 2—3 порядка ниже стехиометрического.

Скорость (удельный расход) воздуха, продуваемого над образцом, также влияет на кинетику обесфторивания [1, 5]. Вероятно, это связано в основном с упругостью паров фтора: расход воздуха должен быть таким, чтобы упругость паров выделяющегося фтора была ниже равновесной. Скорость диффузии лимитируется диффузией не в газовой, а в конденсированной фазе. Действительно, при изменении принятого нами расхода воздуха (220 мл/мин) в два раза в ту и другую сторону отклонение константы скорости составило не более ±10 %, что связано с незначительным изменением скорости диффузии в газе либо обратной реакции поглощения фтора. Отсюда следует также, что достигнутые упругости паров HF в газовой фазе (например, при 1500 °С и 110 мл/мин воздуха упругость паров HF составила 14 мм рт. ст.) ниже равновесных.

Влияние SiO₂ на обесфторивание фосфатов, безусловно, положительное, но в работе [5], например, SiO₂ отводится в основном роль реагента, повышающего скорость диффузии, а авторами [1] доказано, что SiO₂ вступает в реакцию с гидроксилпатитом с образованием силикофосфата, облегчая, таким образом, суммарный процесс обесфторивания.

Нами сделана попытка количественно определить влияние SiO₂ на скорость обесфторивания. На рис. 3 показано изменение скорости обесфторивания при 1500 °С в зависимости от содержания в фосфорите нерастворимого остатка, представленного SiO₂. Кривые рисунков напоминают кривые обесфторивания при различных температурах (см. рис. 1): с уменьшением содержания SiO₂, как и при

снижении температуры, процесс обесфторивания идет медленнее и с меньшей полнотой. Такая аналогия дает основание предположить существование зависимости константы скорости от содержания SiO_2 , аналогичной уравнению Аррениуса. Действительно, зависимость логарифма константы скорости от концентрации нерастворимого остатка строго линейна (рис. 4), что позволило вывести уравнение:

$$K = K_0 \cdot e^{1,336(c-c_0)u,0},$$

где K и K_0 — константы скорости при концентрации нерастворимого остатка соответственно c и c_0 .

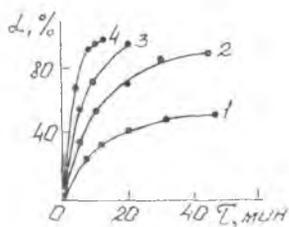


Рис. 3. Кинетические кривые при 1500 °С и содержании нерастворимого остатка: 1 — 9,8; 2 — 12,0; 3 — 14,0; 4 — 16,6 вес. %

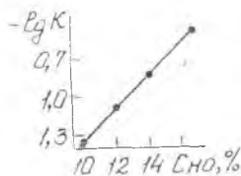
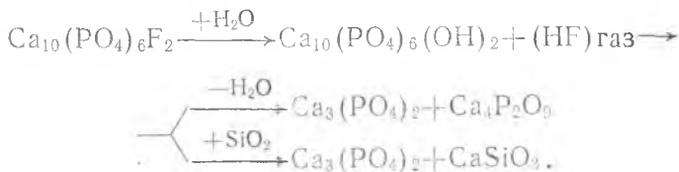


Рис. 4. Зависимость константы скорости обесфторивания от содержания остатка

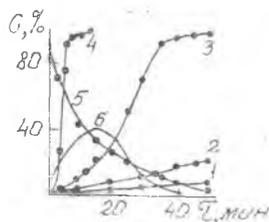
Найденную зависимость можно проиллюстрировать следующим примером: уменьшение содержания нерастворимого остатка в фосфорите на 1 вес. % приведет к такому снижению константы скорости реакции обесфторивания при 1500 °С, которое можно компенсировать увеличением температуры на 25 °С. Как видно, влияние очень значительно.

Механизм процесса обесфторивания фосфоритов, фосфорсодержащими минералами которых являются фторапатит и различные продукты его изоморфизма, довольно подробно освещен в литературе [1—7]. Большинство авторов считают, что вначале фторапатит взаимодействует с водой, образуя гидроксилapatит, который разлагается на тетракальций- или трикальцийфосфат и силикат кальция в присутствии SiO_2 :



С. И. Вольфович [1] трактует реакцию обесфторивания как процесс постепенного замещения фтора на гидроксил с образованием гидроксилфторапатита. Последний взаимодействует с кремнеземом, в результате чего полностью разрушается апатитовая структура и образуются (после закалки) соединения с усвояемой формой фосфора ($P_2O_{5\text{л.-р}}$ в 2% лимонной кислоте). Термодинамический анализ разложения фторапатита [1] показал, что первая половина фтора выделяется легко, для удаления же второй необходимы значительные энергетические затраты (примерно в 2 раза больше). Тем не менее на кинетику обесфторивания это не влияет: концентрация фтора в расплаве изменяется по кинетическому уравнению первого порядка (рис. 5, кривая 5) без каких-либо аномалий.

Рис. 5. Кинетические кривые обесфторивания: 1—4 — содержание лимонно-растворимой P_2O_5 соответственно при 1350, 1400, 1450, 1500 °С (% от общей P_2O_5); 5 — содержание фтора; 6 — промежуточного продукта реакции, отн. %



Следовательно, удаление фтора идет непрерывно с постепенным замещением фтора на гидроксил. Промежуточные продукты реакции (гидроксилфторапатиты) вступают во взаимодействие с SiO_2 , образуя усвояемые продукты. Последние можно считать конечными продуктами реакции, а концентрацию их определять по содержанию $P_2O_{5\text{л.-р}}$, исключая $P_2O_{5\text{л.р}}$, содержащуюся в исходном фосфорите (1—2 абс. %). Кривые изменения относительной концентрации $P_2O_{5\text{л.-р}}$ (рис. 5) для всех температур имеют точки перегиба, т. е. отражают наличие так называемого индукционного периода реакции. Это свидетельствует о том, что процесс обесфторивания складывается из последовательно протекающих реакций с накоплением и последующим расходом промежуточного продукта реакции. Если бы реакция имела одну стадию, то изменение концентрации продукта ($P_2O_{5\text{л.-р}}$) во времени изображалось бы кривой, обратной $C_F = f(\tau)$, которую нетрудно рассчитать. Разность между предполагаемым и фактическим выходом $P_2O_{5\text{л.-р}}$ даст функцию изменения концентрации промежуточного продукта (рис. 5, кривая 6). Эта кривая характеризуется экстремальной точкой, по координатам которой можно рассчитать константу скорости второй стадии реакции (K_2). Время, отвечающее экстремальной точке кривой (τ_{max}), выражается зависимостью $\tau_{\text{max}} = \ln r / (r - 1) K_1$, где $r = K_2 / K_1$. При 1500 °С $K_1 = 0,09$, отсюда $r = 0,53$, $K_2 = 0,0477$, т. е.

скорость второй стадии почти в два раза ниже. С этим и связано образование значительного количества промежуточного продукта (рис. 5, кривая б). Поскольку $K_2 < K_1$, кривая б не должна пересекать кривую а. В нашем же случае она пересекает даже ось ординат. Последняя точка соответствует содержанию 15 отн. % фтора и характеризует растворимость промежуточного продукта в образовавшемся расплаве, что и объясняет отклонение кривой б и высокую усвояемость закаленных расплавов при содержании остаточного фтора (вплоть до 0,35 %).

Таким образом, с помощью формальной кинетики установлены основные закономерности процессов обесфторивания природного фосфорита, однако при этом допущен ряд упрощений. Обесфторивание рассматривалось как гетерогенный процесс на границе раздела фаз газ — жидкость, следовательно, предполагалось, что фосфорит находится в расплаве [1, 5]. Но, как отмечалось выше, растворимость апатита в расплаве ограничена, а температура плавления его (1650 °С) выше, чем расплава, т. е. на самом деле процесс обесфторивания трехфазный: апатит находится в твердой фазе и постепенно растворяется, расплав же является средой, в которой проходит реакция, и переносчиком продуктов реакции.

Механизм обесфторивания природного фосфорита в условиях плавления выглядит следующим образом: вначале из легкоплавких компонентов образуется жидкая фаза, в которой растворяется небольшое количество апатита; затем вода (в виде молекул или ионов) диффундирует через расплав к апатиту и ионы F^- замещаются на OH^- с образованием гидроксил- и гидроксилфторапатита: HF диффундирует через слой расплава к границе жидкость — газ, десорбирует и переходит в газовую фазу. Ограничение кинетической области (см. выше) связано не с переходом в диффузионную область, а с затуханием процесса по мере удаления от поверхности газ — жидкость.

Установлено [5], что скорость диффузионной составляющей процесса обратно пропорциональна квадрату расстояния от поверхности расплава. В наших экспериментах толщина слоя расплава колебалась в пределах 1,0—1,5 мм, а кинетическая область, например при 1500 °С, составляла 85 %, следовательно, при меньшей толщине слоя или радиуса частиц реакция может целиком проходить в кинетической области.

Выводы

1. Проведен кинетический анализ процесса обесфторивания природных фосфоритов в условиях плавления на примере фосфорита Каратау.

2. Изучено влияние температуры, упругости паров воды, концентрации кремнекислоты, скорости продувания газа на скорость обесфторивания.

3. Обсужден механизм процесса обесфторивания фосфорита с учетом установленной двухстадийности процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вольфович С. И.* и др. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. М.; Л.: Химия, 1964.
2. *Урих В. А., Сынкова Д. П., Симакова О. А.* // Удобрения и неорганические материалы из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. С. 44—51.
3. *Kuusik V.* // *Akta et Comment un Tartu A.* 1930. V. 21.
4. *Шерешевский А. И.* и др. // Труды НИУИФ. 1936. Вып. 134. С. 45.
5. *Elmore K. L., Huffman E. O., Wolf W. W.* // *Ind. Eng. Chem.* 1942. V. 34. P. 40.
6. *Бектуров А. Б.* Исследование химии и химической технологии термофосфатов. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1947.
7. *Калмыков С. И.* // Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Алма-Ата, 1961.
8. *Знаменская Ж. Н.* // Автореф. дис. ...канд. техн. наук. М., 1974.

СОЛЕВЫЕ РЕСУРСЫ И ГАЛУРГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

ТЕНИЗЫ КАЗАХСТАНА И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ¹

По богатству и разнообразию минеральных солей Казахстан в будущем, вероятно, станет одним из центров галургической промышленности СССР. Уже в настоящее время наша республика имеет большой удельный вес в общем балансе производимого в стране сульфата натрия, являющегося важным сырьем для стекольной, химической, целлюлозной промышленности и ряда других производств.

На территории Казахстана расположено третье после Кара-Богаз-Гола и оз. Кучук месторождение природного сульфата — Приаральский район, где трест «Аралсульфат» обеспечивает сырьем почти все стекольные предприятия страны.

Значительные запасы сульфата натрия (в основном в виде тенардита) содержатся в озерах Прибалхашья (Кашкан-Тенгиз, Майкамыс, Тектурмыс и др.), и служат сырьевой базой для Балхашского медеплавильного завода. Другие сульфатные озера пока не разрабатываются в промышленном масштабе.

Поваренная соль встречается во всех самосадочных озерах республики. Добыча производится главным образом в Прииртышье и Приаральских озерах. Прииртышский район представляет интерес как крупный поставщик поваренной соли.

В нашей республике известны также крупные залежи калийных солей (Западный Казахстан), боратов (Индер) и других природных солей.

Минеральные богатства соляных водоемов Казахстана используются пока далеко недостаточно. Однако в самое ближайшее время в связи с резким подъемом промышленности и сельского хозяйства проблема снабжения химических, стекольных и других предприятий соляным сырьем приобретает большую остроту. Уже сейчас потребность народного хозяйства страны в сульфате натрия

¹ *Вестник АН КазССР*. 1957. № 7. (148). С. 49—53. Соавтор А. И. Мун.

не обеспечивается полностью, хотя по запасам его Советский Союз занимает первое место в мире. Наблюдаемое отставание производства сульфата от растущих его потребностей является тормозом дальнейшего развития целого ряда сульфатпотребляющих производств. К этому следует добавить, что достижения науки в области переработки сульфата натрия на такие ценные продукты, как щелочи, удобрения, серную кислоту, глинозем, силикат натрия и др., почти не используются также из-за недостатка сульфатного сырья.

В связи с этим многочисленные соляные озера Казахстана, этого наиболее обширного озерного района страны, заслуживают самого серьезного внимания и должны быть объектами научных исследований. К сожалению, в этом направлении за последние годы не ведутся работы систематически и в широких масштабах, и многие источники природных солей республики до сих пор изучены крайне слабо. В частности, о так называемых тенизах Казахстана последние данные относятся к 1946—1949 гг. Поэтому вопросы, касающиеся современного состояния крупнейших озер и возможности их освоения, не освещены в литературе. Между тем тенизы Казахстана представляют наиболее крупные источники минерального сырья. В рассолах одного Тенгиз-Нурунского озера, по данным проф. А. В. Николаева (1936), содержатся сотни миллионов тонн мирабилита. Таким образом, проблема его освоения представляет безусловный промышленный интерес и должна быть решена в ближайшие годы.

Тенгиз-Нурунское озеро, занимающее площадь 1500 км², расположено в Акмолинской области. Первые сведения о нем приводятся П. Г. Игнатовым в конце XIX в. С тех пор данное озеро привлекало внимание многих исследователей (С. К. Калинина, Е. В. Посохова, О. Д. Кашкарова и др.).

Учитывая большую перспективность Тенгиз-Нурунского озера как основной сырьевой базы природного сульфата в Казахстане, с 1956 г. мы начали проводить систематические наблюдения за его гидрохимическим и водным режимом.

Режим этого озера подвержен резким колебаниям как в годовом, так и в многолетнем цикле. Если в 1898 г. максимальная глубина его была 6,5 м, в 1949 — 4,5, то в 1956 г. она составляла всего около 3 м, т. е. за последние 7 лет уровень снизился на 1,5 м. Соответственно изменилась общая минерализация рапы. До 1941 г. увеличивалось содержание солей, а в 1949 г. озеро настолько опреснилось, что соленость была ниже морской воды. В августе 1956 г. рапа северо-восточного залива (который отдельные авторы предполагают использовать в качестве испарительного бассейна) сконцентрировалась до 24 %. Столь значительное увеличение общей минерализации, по-видимому, вызвано интенсивным процессом ис-

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>

СОЛЕВЫЕ РЕСУРСЫ И ГАЛУРГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

ТЕНИЗЫ КАЗАХСТАНА И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ¹

По богатству и разнообразию минеральных солей Казахстан в будущем, вероятно, станет одним из центров галургической промышленности СССР. Уже в настоящее время наша республика имеет большой удельный вес в общем балансе производимого в стране сульфата натрия, являющегося важным сырьем для стекольной, химической, целлюлозной промышленности и ряда других производств.

На территории Казахстана расположено третье после Кара-Богаз-Гола и оз. Кучук месторождение природного сульфата — Приаральский район, где трест «Аралсульфат» обеспечивает сырьем почти все стекольные предприятия страны.

Значительные запасы сульфата натрия (в основном в виде тенардита) содержатся в озерах Прибалхашья (Кашкан-Тенгиз, Майкамыс, Тектурмыс и др.), и служат сырьевой базой для Балхашского медеплавильного завода. Другие сульфатные озера пока не разрабатываются в промышленном масштабе.

Поваренная соль встречается во всех самосадочных озерах республики. Добыча производится главным образом в Прииртышье и Приаральских озерах. Прииртышский район представляет интерес как крупный поставщик поваренной соли.

В нашей республике известны также крупные залежи калийных солей (Западный Казахстан), боратов (Индер) и других природных солей.

Минеральные богатства соляных водоемов Казахстана используются пока далеко недостаточно. Однако в самое ближайшее время в связи с резким подъемом промышленности и сельского хозяйства проблема снабжения химических, стекольных и других предприятий соляным сырьем приобретает большую остроту. Уже сейчас потребность народного хозяйства страны в сульфате натрия

¹ *Вестник АН КазССР*. 1957. № 7. (148). С. 49—53. Соавтор А. И. Мун.

не обеспечивается полностью, хотя по запасам его Советский Союз занимает первое место в мире. Наблюдаемое отставание производства сульфата от растущих его потребностей является тормозом дальнейшего развития целого ряда сульфатпотребляющих производств. К этому следует добавить, что достижения науки в области переработки сульфата натрия на такие ценные продукты, как щелочи, удобрения, серную кислоту, глинозем, силикат натрия и др., почти не используются также из-за недостатка сульфатного сырья.

В связи с этим многочисленные соляные озера Казахстана, этого наиболее обширного озерного района страны, заслуживают самого серьезного внимания и должны быть объектами научных исследований. К сожалению, в этом направлении за последние годы не ведутся работы систематически и в широких масштабах, и многие источники природных солей республики до сих пор изучены крайне слабо. В частности, о так называемых тенизах Казахстана последние данные относятся к 1946—1949 гг. Поэтому вопросы, касающиеся современного состояния крупнейших озер и возможности их освоения, не освещены в литературе. Между тем тенизы Казахстана представляют наиболее крупные источники минерального сырья. В рассолах одного Тенгиз-Нурунского озера, по данным проф. А. В. Николаева (1936), содержатся сотни миллионов тонн мирабилита. Таким образом, проблема его освоения представляет безусловный промышленный интерес и должна быть решена в ближайшие годы.

Тенгиз-Нурунское озеро, занимающее площадь 1500 км², расположено в Акмолинской области. Первые сведения о нем приводятся П. Г. Игнатовым в конце XIX в. С тех пор данное озеро привлекало внимание многих исследователей (С. К. Калинина, Е. В. Посохова, О. Д. Кашкарова и др.).

Учитывая большую перспективность Тенгиз-Нурунского озера как основной сырьевой базы природного сульфата в Казахстане, с 1956 г. мы начали проводить систематические наблюдения за его гидрохимическим и водным режимом.

Режим этого озера подвержен резким колебаниям как в годовом, так и в многолетнем цикле. Если в 1898 г. максимальная глубина его была 6,5 м, в 1949 — 4,5, то в 1956 г. она составляла всего около 3 м, т. е. за последние 7 лет уровень снизился на 1,5 м. Соответственно изменилась общая минерализация рапы. До 1941 г. увеличивалось содержание солей, а в 1949 г. озеро настолько опреснилось, что соленость была ниже морской воды. В августе 1956 г. рапа северо-восточного залива (который отдельные авторы предполагают использовать в качестве испарительного бассейна) сконцентрировалась до 24 %. Столь значительное увеличение общей минерализации, по-видимому, вызвано интенсивным процессом ис-

парения и периодическим отделением залива от главного плёса в результате колебаний уровня воды.

Минерализация рапы главного плёса озера, где сосредоточены основные солевые запасы, возросла вдвое по сравнению с 1949 г. и составляла в августе 1956 г. 6 %. Максимальная минерализация озера (12 % в главном плёсе и 18 % в заливе) наблюдалась С. К. Калининным в 1934 г. Этому способствовало изменение водного режима озера. Основной источник питания р. Нура к тому времени был перекрыт плотиной, возведенной технически неправильно. Вследствие этого уже с 1941 г. вода мощными потоками устремилась из пресного оз. Кургальджин в Тенгиз-Нуриное и общая минерализация в 1949 г. снизилась до 3 %.

В последнее время на страницах республиканских газет не раз поднимался вопрос о необходимости создания водохозяйственных сооружений на р. Нура. Эти мероприятия предлагаются для сохранения рыбных ресурсов оз. Кургальджин, которое при правильной организации промысла может давать ежегодно без всякого ущерба до 100 тыс. ц рыбы. Следует отметить, что предлагаемые меры, т. е. зарегулирование Нуры у Аблая, будут способствовать не только поддержанию нужного режима оз. Кургальджин, но и высыханию Тенгиз-Нуриного озера вследствие полного прекращения или резкого уменьшения речного стока. И через несколько лет для получения сульфата натрия в садочных бассейнах может быть использована непосредственно рапа не только залива, но и всего озера.

Климатические условия вполне благоприятствуют организации на этом озере бассейнового хозяйства. Солнечное испарение и естественное обезвоживание мирабилита возможны в течение 4—5 месяцев, причем район характеризуется большим дефицитом влажности. Так, за период с июля по август 1956 г. общая минерализация северо-восточного залива изменилась от 13 до 24 %. Из рапы такой концентрации осенью уже при 10 % началась садка мирабилита, выход которого при охлаждении до -5 и -10°C составляет 85—95 %. Таким образом, из 1 т августовской рапы может быть получено 120—140 кг $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В дальнейших работах наряду с продолжением наблюдений за режимом Тенгиз-Нуриного озера предусматривается изучение физико-химических процессов, протекающих в нем (садка и растворение мирабилита, кристаллизация солей при солнечном испарении и т. д.). Будут выяснены также вопросы, касающиеся производства сульфата методом бассейнизации.

Летом 1956 г. экспедицией Института химических наук Академии наук КазССР были обследованы соляные озера Тенгиз-Коржункульского бассейна, описанные Е. В. Посоховым в 1945 г. Из этих озер, расположенных в 150 км к востоку от Акмолинска,

вдоль железной дороги Акмолинск — Павлодар, заслуживают внимания в основном озера Тенгиз-Коржункульское и Уштаган.

Тенгиз-Коржункульское озеро ранее было изучено только в береговой части. Имеющиеся о нем сведения ограничивались лишь общими указаниями на сульфатный характер минерализации рапы.

Обследование и промеры глубин показали сильное опреснение озера за последние годы. В июле 1956 г. максимальная глубина достигала 1,3 м, а соленость не превышала 7 %. В 1945 г. соли в рапе превышали 20 %, и в прибрежной полосе озера обнаружена тонкая корка тенардита. Для Тенгиз-Коржункульского озера характерно относительно повышенное содержание сульфатов. На диаграмме взаимной системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ (25 °С) точки состава рапы падают в поле тенардита. Количество таких соляных озер в Центральном Казахстане весьма ограничено. К настоящему времени озеро еще более обогатилось сульфат-ионами. После соответствующего концентрирования его из рапы можно выделить примерно 500 тыс. т Na_2SO_4 .

Оз. Уштаган — единственное в Акмолинской области месторождение поваренной соли. По нашим ориентировочным подсчетам, в озере содержится около 1 млн. т NaCl . Новосадка галита, покрытая слоем рапы в 15 см, в значительной степени загрязнена гипсом и хлористым магнием. Садка же прошлых лет мощностью в среднем 15 см отличается малым содержанием механических и химических примесей (1—2 %).

Уштаган известно в литературе как хлоркальциевое озеро. В 1945 г. Е. В. Посохов обнаружил в нем 11 % CaCl_2 . Повышенное содержание хлористого кальция и отсутствие сульфатов в рапе автор объяснил питанием озера за счет богатых кальцием подземных вод. Этот пример подтверждает неустойчивость хлоркальциевых озер. Так, в 1956 г. в поверхностной рапе обнаружено всего 0,3 % Ca , т. е. в десять с лишним раз меньше, чем в 1945 г. Видимо, ионы кальция уводились из раствора в виде малорастворимого гипса. Поэтому сульфата кальция в осадке оказалось 2 %, в то время как корневая соль содержит всего 0,6—0,8 % CaSO_4 . Наблюдаемая метаморфизация свидетельствует о том, что в питании оз. Уштаган определенную роль играет поверхностный сток.

В настоящее время, таким образом, оз. Уштаган не является хлоркальциевым: рапа его обогащена хлористым магнием (до 10 %) и характеризуется коэффициентом $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2 = 25$.

Теннзы Северного Казахстана относятся к числу наименее изученных минеральных озер страны. Лимнологические исследования на озерах Селеты-Тениз, Теке и Кызылкак были проведены впервые Л. С. Бергом и П. Г. Игнатовым в 1899 г. И лишь спустя более полвека эти озера, включая Жалаулы, вкратце охарактеризованы в гидрохимическом отношении (Е. В. Посохов). Последние 10 лет,

насколько нам известно, теннзы Северного Казахстана совершенно не изучались.

В 1956 г. нами произведено рекогносцировочное обследование вышеуказанных озер. Обработка собранных экспедиций материалов позволяет до некоторой степени судить о современном состоянии изучаемых объектов. В июле 1946 г. в мелководных заливах оз. Теке отлагался тонкий слой галита. Выделение соли и в предыдущие годы было также незначительным. В 1956 г. мощность соляного пласта в обследованной нами прибрежной полосе достигала 7—9 см, причем в отложениях обнаружена старосадка 3—4 см. Поваренная соль озера обладает хорошим качеством и вполне отвечает требованиям кондиций.

В результате изменения гидрохимического режима оз. Теке в значительной степени обогатилось магниезальными солями (7—8 % $MgSO_4$ и 2—3 % $MgCl_2$). В 1946 г. содержание этих солей в рапе было в 2—3 раза меньше.

Рассолы оз. Теке могут служить сырьем и для производства сульфата натрия. При охлаждении до $-5^{\circ}C$ выход Na_2SO_4 (PO_4) составляет более 80 %, и из 1 т летней рапы ($MgSO_4/MgCl_2 = 2,9$) можно выделить до 150 кг $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Термический анализ рапы подсказывает, что при $8^{\circ}C$ осаждается мирабилит, который при современном состоянии озера снова переходит в жидкую фазу.

В оз. Кызылкак так же, как и в оз. Теке, в 1956 г. обнаружен сплошной пласт поваренной соли. Новосадка в береговой части озера имела мощность 5 см. Содержание химических и механических примесей в твердых солях не превышает 1 %.

При естественном испарении из 1 т рапы может быть выделено до 200 кг чистой соли. Получающийся при этом маточник будет содержать не менее 15 % $MgCl_2$. Уже в 1956 г. концентрация хлористого магния в водной фазе озера достигала почти 5 %, т. е. в 2 раза больше, чем 10 лет назад.

Богатым источником магниезальных солей является также оз. Жалаулы. Запасы хлористого магния, который может быть получен после садки галита, составляют несколько миллионов тонн. Оз. Жалаулы отличается от других теннзов Северного Казахстана наибольшим содержанием в рассолах хлористого натрия (коэффициент солеродности $NaCl \cdot 100/\Sigma$ солей = 84).

В августе 1956 г. формирование новосадки наблюдалось лишь в мелководном юго-восточном заливе озера. И раньше соль осаждалась периодически. По солевому составу рапа 1956 г. практически не отличается от рассола 1946 г. Следовательно, в отличие от озера Теке и Кызылкак в оз. Жалаулы за 10-летний период заметных изменений не произошло.

Минерализация самого большого в Северном Казахстане горь-

ко-соленого оз. Селеты-Тенгиз (площадь 620 км²), несмотря на речной характер питания, с конца XIX в. по настоящее время мало изменилась. В 1898 г. Л. С. Берг отметил, что соленость воды озера примерно равна морской. В 1930 г. она составляла 3,5 %, в 1946 г. — 2,6 %, в 1956 г. — 4,3 %. По нашим наблюдениям, летом 1956 г. уровень уменьшился по сравнению с прежним примерно на 100—200 м, и наблюдаемое увеличение общей минерализации, видимо, связано с его падением.

Рапа оз. Селеты-Тенгиза, по классификации М. Г. Валяшко, относится к сульфатному типу и характеризуется коэффициентом метаморфизации 4,4. Озеро могло бы иметь практическое значение, но ввиду слабой минерализации его рассола для добывания мирабилита бассейновым методом потребуются увеличение концентрации в 6—7 раз.

Следует отметить, что озера Кызылкак, Жалаулы и Теке вместе с хлоридными озерами Павлодарской области (Калкаман, Таволжан, Коряковское и др.) могут служить крупной базой для снабжения самосадочной солью не только пищевой промышленности, но и других производств, потребляющих ее в качестве сырья.

Сульфата натрия, содержащегося в озерах Теке, Селеты-Тенгиз и, в особенности, Аюк-Булат, достаточно для обеспечения потребности промышленности северных областей Казахстана, в частности проектируемого стекольного завода. Освоение этих источников, как и других месторождений минерального сырья, должно базироваться на систематическом и всестороннем их изучении.

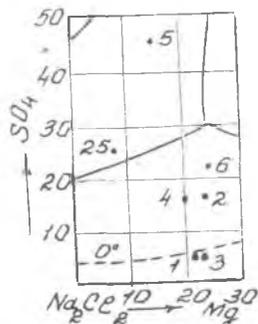
Важной задачей является выяснение возможности использования рапы озер Кызылкак, Жалаулы, а также других прииртышских озер для получения хлористого магния, применяемого в больших количествах в производстве металлического магния, магнезий, стройматериалов.

Таким образом, изучение тензозов Северного Казахстана нами будет проводиться в направлении комплексного использования их для получения хлористого магния, сульфата натрия и поваренной соли.

Практическое использование минеральных богатств республики до последнего времени было затруднено главным образом из-за отдаленности их от путей сообщения. В настоящее время положение коренным образом изменилось. В Центральном Казахстане, как и в других районах республики, ведется интенсивное промышленное и сельскохозяйственное освоение, невиданными темпами поднимается целина, возникают новые промышленные предприятия, строятся железные дороги. Все это, безусловно, облегчит решение важной проблемы расширения сырьевой базы минеральных солей в республике.

СОДЕРЖАНИЕ КАЛИЯ, БРОМА И БОРА В ТЕНИЗАХ КАЗАХСТАНА¹

В Центральном Казахстане расположены крупнейшие соляные озера республики — Тенгиз (Тенгиз-Нурунское), Селеты-Тенгиз, Теке, Жалаулы и др. Эти тенизы привлекали внимание исследователей еще с конца XIX в. [1] и обследовались неоднократно. В последние годы они изучаются Институтом химических наук Академии наук Казахской ССР [2, 3].



Солевой состав рассолов тенизов Казахстана: 1 — Жалаулы; 2 — Теке; 3 — Кызылкак; 4 — Селитотениз; 5 — Тениз; 6 — Тенгиз

Тенизы Казахстана, имеющие огромные запасы поваренной соли, сульфата натрия и хлористого магния, до сих пор не охарактеризованы с точки зрения содержания в них микроэлементов. Некоторые ориентировочные сведения [4] сильно устарели. И вообще геохимия редких и рассеянных элементов в природных водах Казахстана изучена крайне слабо. Между тем исследования в этом направлении представляют не только теоретический, но и большой практический интерес.

В настоящей работе приводятся данные по содержанию бора, калия и брома в некоторых озерах центральных областей Казахстана.

Химический состав рассолов изученных озер представлен на диаграмме растворимости системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ (см. рис.).

Калий является интересным в геохимическом отношении элементом. Он, как и натрий, широко распространен в природе. Но в отличие от последнего в природных водах его мало, хотя калийные соли легко растворимы. Такое своеобразное поведение калия объясняется тем, что он хорошо адсорбируется почвенными коллоидами и усваивается растениями.

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1959. Вып. 1(15). С. 3—7. Сочавторы А. И. Мун, Р. Е. Жаймина.

Как известно, содержание калия в природных водах колеблется в широких пределах. Повышенная концентрация его в рапах соляных озер обнаруживается в случае питания водоемов морской водой или водами, выщелачивающими калиеносные соляные породы.

В тенизах среднее содержание калия составляет 0,01—0,04 %, а отношение $K \cdot 10^3/Cl$ лежит в пределах 1,5—12,9. В работе рассматриваются хлорные коэффициенты, хотя для самосадочных озер Кызылкак, Жалаулы и Теке лучше пользоваться отношениями K и V к «неизменному» компоненту.

По содержанию калия из рассматриваемых водоемов выделяется Тенгиз-Коржункульское озеро, расположенное в Акмолинской области. В его рапе концентрация данного иона, отнесенная к хлору, в среднем превышает $12 \cdot 10^{-3}$. Озеро отличается также повышенной концентрацией бора: борхлорный коэффициент 7,03—7,18, т. е. в три раза больше $V \cdot 10^4/Cl$ морской воды. В 1945 г. отношение бора к хлору было всего 3,4 [4].

Причину такого обогащения озера бором мы склонны видеть в изменении его режима. В 1945 г. общая минерализация рапы превышала 20 %, а спустя одиннадцать лет она снизилась до 6,5 %. При этом могло быть выделение в рапу бора из иловых отложений. В пользу этого предположения свидетельствует и увеличение за указанный отрезок времени относительного содержания в рапе калия и брома, которые, как и бор, хорошо адсорбируются грязевым комплексом.

Отметим, что в изучаемых объектах калия содержится значительно меньше, чем в озерах Прибалхашья и Западного Казахстана. Больше обогащение калием, например озер южной части республики по сравнению с северной, Е. В. Посохов [5] объясняет различными физико-географическими условиями Южного и Северного Казахстана.

Имеющихся в печати данных недостаточно для каких-либо обобщений и выводов. Необходимо накопление фактического материала.

Бром встречается во всех природных водах. Среди них сопочные воды нефтяных районов отличаются небольшим содержанием этого элемента. В соляных озерах концентрация брома колеблется от 300 до 900 мг/л.

Данные по брому (который определялся колориметрически, с фуксиносерной кислотой) представлены в табл. 1², где наряду с абсолютными концентрациями приведены величины отношения брома к хлору. Использование коэффициента $Bg \cdot 10^3/Cl$ в зависимости от концентрации хлор-иона является, как это показал

² Таблицы см. в первоисточнике (прим. редколлегии).

М. Г. Валяшко [6], более универсальным генетическим признаком для природных вод, чем отношение хлора к брому, которое остается постоянным лишь до начала садки поваренной соли.

Как следует из приведенного выше материала, озера Центрального Казахстана имеют различные отношения $Bг \cdot 10^3 / Cl$. Для озер, примыкающих к Иртышу, этот коэффициент составляет 2,03—4,44. При этом нужно выделить озера Кызылкак и Теке. В первом из них брома 0,061—0,068% и $Bг \cdot 10^3 / Cl > 4$. В оз. Теке отношение брома к хлору 3,2—3,4. Если нанести относительное содержание брома в этих озерах на график $Bг \cdot 10^3 / Cl$, то точка расположится почти на усредненной кривой, соответствующей водам морского происхождения.

Сходство рассолов огромных самосадочных озер Теке и Кызылкак с морской водой остается далеко неясным. Некоторые авторы высокое содержание брома в материковых соляных озерах связывают с питанием их рассолами месторождений ископаемых солей. Однако проведенные геологами на этих озерах буровые работы не вскрыли никаких отложений солей под илами. Бромхлорный коэффициент для оз. Кызылкак был 3,2 и в то время, когда оно не было еще самосадочным. Иными словами, обогащение рапы этих озер бромом нельзя объяснить и процессами галогенеза.

Оз. Тенгиз площадью 1,5 тыс. км² является наиболее бедным в отношении брома: $Bг \cdot 10^3 / Cl$ не достигает 1.

Для большинства тенгизов Казахстана характерно сравнительно низкое содержание бора³. В рассолах озер Жалаулы, Кызылкак и Теке его содержится 9,9—15,4 · 10⁻⁴ %. Примерно такая же концентрация бора в Тенгиз-Коржункульском озере, минерализация которого немногим больше 6 %. Озера Кызылкак, Жалаулы и Теке бедны бором ($B \cdot 10^4 / Cl \approx 0,7—1,0$), но все же в них его содержание выше, чем в некоторых соляных водоемах Крыма, не имеющих в настоящее время связи с морем [7].

Среди крупнейших водоемов Центрального Казахстана только оз. Тенгиз имеет повышенную концентрацию бора. В его северо-восточном заливе (площадь ~ 150 км²), ныне полностью отделившимся от озера, его содержится более 0,003 % (осенние пробы). Величины борхлорного коэффициента бывшего залива (табл. 2) очень близки к $B \cdot 10^4 / Cl$ морской воды; для главного плёса Тенгиза это отношение даже несколько выше.

Наблюдаемое накопление бора в оз. Тенгиз можно было бы отнести за счет речного характера его питания. Но, к сожалению, мы пока не располагаем данными по содержанию микроэлементов в воде р. Нуры, а также в окружающих озеро почвах и породах. Поэтому вопрос об источниках бора в этом озере пока остается

³ Определение бора проводили с применением хинализарина.

открытым. То же самое следует сказать и в отношении отмеченного выше оз. Тенгиз.

На Тенгиз-Нуринском озере с июля 1956 по август 1957 г. проводились режимные наблюдения. Эти работы (здесь рассматриваются лишь некоторые данные) показали, что минерализация рапы непрерывно увеличивалась в результате интенсивного испарения до начала октября (табл. 2), и при осеннем похолодании происходила садка мирабилита. Дальнейшее понижение температуры (до -20°C) сопровождалось образованием льда и сильным обеднением рапы ионом SO_4 . Низкое содержание его (0,24—0,38 %) сохранилось вплоть до марта. В пробе, взятой 22 апреля, сумма солей не достигала и 12 %, что, очевидно, вызвано поверхностным стоком. Последующее изменение химического состава связано с процессами обратного растворения мирабилита и естественного испарения рапы.

Микроэлементы в годовом цикле также претерпевают заметные колебания: К — от 0,038 до 0,083 %, В — от 15,2 до $34,9 \cdot 10^{-4}$ и Вг — от 4,8 до $14,5 \cdot 10^{-3}$ %. Эти изменения связаны с гидрохимическим режимом озера. Так, к осени в полном соответствии с общей минерализацией наблюдается повышение концентрации В, К и Вг; с наступлением весны рапа постепенно обедняется этими компонентами. В апреле калия, брома и бора становится в два раза меньше по сравнению с осенью, когда рапа была насыщена поваренной солью.

При сравнении содержания микроэлементов с учетом минерализации отмечается совершенно иная картина: концентрации К, В и Вг практически не изменяются во времени. Таково же поведение этих элементов и в главном плёсе озера. Небольшие колебания хлорных коэффициентов, скорее всего, обусловлены погрешностями аналитических определений.

Таким образом, колебание содержания К, В и Вг зависит от степени разведения и концентрирования рапы, а адсорбционные процессы в данном случае не играют существенной роли. По-видимому, обмен калия, брома и бора между рапой и озерным илом протекает медленно, и кратковременные изменения режима водоема не отражаются на относительном содержании микроэлементов в жидкой фазе.

Выводы

1. Установлено содержание бора, брома и калия в рассолах наиболее крупных соляных озер Центрального Казахстана — Тенгиз, Селеты-Тенгиз, Теке, Жалаулы, Кызылкак.
2. На основании изучения годового цикла оз. Тенгиз показано,

что изменение концентраций В, Вг и К связано с общей минерализацией, а влияние иловых отложений на их содержание в рапе не обнаружено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л. С., Игнатов П. Г. // Зап. Зап.-сиб. отд. импер. рус. геогр. о-ва. 1901. Т. 28. С. 161.
2. Бектуров А. Б., Мун А. И. // Вестн. АН КазССР. 1957. № 7. С. 49.
3. Бектуров А. Б., Мун А. И., Дарер Р. С. // Вестн. АН КазССР. 1958. № 5. С. 68.
4. Калинин С. К., Посохов Е. В. // Вестн. АН КазССР. 1950. № 4 (61). С. 100.
5. Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. М.: Изд-во АН СССР. 1955.
6. Валяшко М. Г. // Геохимия. 1956. № 6. С. 33.
7. Понизовский А. М., Мелешко Е. П. // Геохимия. 1957. № 7.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КАЗАХСТАНА¹

Изучение фтора, содержащегося в природных водах, имеет большое практическое значение и представляет безусловный теоретический интерес [1]. Между тем богатый материал, имеющийся в литературе, в большинстве своем относится к водам слабой минерализации, характеризуя их преимущественно с санитарно-гигиенической стороны. Данные о рассолах, особенно соляных озер, весьма ограничены.

В Казахстане исследованием фтора занимались А. Н. Крепогорский и Л. Н. Богусевич [2, 3]. Ориентировочные данные о содержании фтора в некоторых источниках и реках получены И. Н. Новохатским и С. К. Калининим [4]. Некоторые сведения опубликованы также А. Н. Невской [5]. Однако этих авторов интересовали только пресные воды.

В последнее время нами начаты исследования с целью выяснения закономерностей распределения фтора в природных водах республики [1]. В этих работах большое внимание уделено содержанию его в соляных озерах. Определение фтора производили колориметрическим методом с применением цирксонализаринового лака.

Соленые озера

Изученные озера охватывают все известные типы природных рассолов (карбонатный, сульфатный и хлоридный). Большинство из них относится к сульфатному (хлормагниевого и сульфатно-натриевого подтипы), карбонатных и хлоркальциевых (хлоридных, по

¹ Вестник АН КазССР. 1962. № 10(211). С. 3—10. Соавторы А. И. Мун, З. А. Базилович.

классификации М. Г. Валяшко) озер на территории Центрального Казахстана немного. Фтор определен в трех озерах хлоркальциевого типа: Уштаган, Калибек и Экибастуз. Из содовых охарактеризованы озера Шарбакты, Чушкалы, Танатар I и Танатар VI.

Среди представленных озер имеются водоемы самой различной степени минерализации — от несамосадочных корневых (Б. Калкаман, Таволжан, Коряковское и др.).

Рассматриваемые озера различаются также по условиям питания. В таких озерах, как Б. Тенгиз, Селеты-Тенгиз, Кулундинское, соленакопление произошло за счет речного стока. Водно-солевое питание озер Экибастуз, Б. Калкаман, Таволжан осуществляется главным образом за счет подземных вод.

Большая часть изученных водоемов описана Е. В. Посоховым [6]. Гидрохимическая характеристика их в последнее время дана нами в ряде работ [7].

Для сравнительной характеристики различных озер представляет значение отношение фтора к сумме солей $F \cdot 10^4 / \Sigma$ и коэффициент $F \cdot 10^4 / Cl$, который в отдельных случаях позволяет судить о поведении фтора в водах.

Содержание фтора в соляных озерах варьирует в широких пределах. Так, в обследованных рассолах его найдено от $0,47 \cdot 10^{-4}$ до $3,5 \cdot 10^{-3} \%$. Такое различие в содержании связано главным образом со степенью минерализации рапы. Максимальные концентрации фтора найдены в озерах с корневыми отложениями или сидящих соль периодически. Для таких озер содержание фтора в среднем больше $1,5 \cdot 10^{-3} \%$. В озерах Экибастуз и Коряковское летом 1959 г. оно составляло $3,3—2,4 \cdot 10^{-3} \%$. В озерах средней минерализации (Б. Тенгиз, Селеты-Тенгиз, Чушкалы) фтора на целый порядок меньше, чем в рассолах, насыщенных и близких к насыщенности $NaCl$.

Итак, в соляных озерах с ростом минерализации повышаются абсолютные концентрации фтора, и наоборот, разбавление приводит к обеднению рапы этим элементом.

Об этом свидетельствуют данные, относящиеся к оз. Экибастуз. В его рапе концентрация фтора снизилась в результате резкого повышения уровня воды в течение года более чем в два раза, в то время как фторхлорный коэффициент остался без изменения. Связь между водным режимом озер и содержанием фтора наблюдается также в озерах Уштаган и Калибек. Однако подобная зависимость имеет силу для вод одного типа, ибо на подвижность фтора существенное влияние оказывает химический состав воды.

Напротив, характер питания озер не сказывается на относительном содержании фтора. Соляные озера речного питания (Селеты-Тенгиз, Б. Тенгиз и др.) не отличаются от соляных водоемов других типов.

Пресные озера

Содержание фтора определено в озерах Кокчетавской области, Баянаульского района и Тенгиз-Кургальджинского бассейна. Часть этих водоемов, обогащенных фтором, исследована в 1952—1953 гг. [3]. К сожалению, в этой работе приводится только содержание фтора без указаний на минерализацию и химический состав, как и в остальной литературе по фтору в пресных водах Казахстана.

Наиболее высокие концентрации элемента наблюдаются в озерах, расположенных в районе курорта Боровое и озер Джасыбай и Сабындыкуль, где летом 1959 и 1960 гг. обнаружено $3,2—7,6 \cdot 10^{-1} \% F$. Следовательно, за последние 7 лет содержание его практически не изменилось. Только оз. Джасыбай в 1952 г. [3] содержало фтора несколько больше (9,8 мг/л), чем в настоящее время.

Среди этих озер наибольшее количество фтора содержит оз. Малое Чебачье ($7,6 \cdot 10^{-4} \%$), а наименьшее — озера Боровое и Щучье. Однако, если учитывать влияние общей минерализации на содержание фтора, получается диаметрально противоположная картина: для оз. М. Чебачье с индексом воды по О. А. Алекину $СI_{II}^{Na}$ отношение $F \cdot 10^4 / \Sigma c_i = 34$, т. е. в четыре раза меньше по сравнению с карбонатными озерами Боровое и Щучье. Последние имеют коэффициенты $F \cdot 10^4 / Cl$ и $F \cdot 10^4 / \Sigma c_i$, равные соответственно 2500—2200 и 124—128.

Для содовых озер других регионов отношение $F \cdot 10^4 / \Sigma c_i$ составляет 80 и 50. Таким образом, среди изученных щелочных пресных вод наиболее обогащенными фтором являются озера Щучье и Боровое. Накопление фтора в их водах А. Н. Крепкогорский [3] связывает с гранитами герцинского периода.

В сульфатно-натриевых водах Тенгиз-Кургальджинского бассейна концентрация фтора составляет $0,59—0,81 \cdot 10^{-4} \%$. Озера Кургальджин, Шолакшалкар, Уялышалкар и Жаныбекшалкар отличаются также сравнительно низкими величинами отношения фтора к сумме ионов. Для них $F \cdot 10^4 / \Sigma c_i < 10$, т. е. того же порядка, что и в гидрокарбонатно-натриевых водах, не связанных с изверженными породами (озера Борхокуль и Коржункуль).

Реки

Нами обследованы воды предгорий Заилийского Алатау и наиболее крупные реки других районов республики. Полученные результаты дают общее представление о распределении фтора в реках Казахстана. Необходимо здесь указать, что многие казахстанские реки изучались ранее [2, 5], но в этих работах так же, как и

в исследованиях пресных озер, приводятся лишь концентрации фтора.

Наиболее богаты фтором реки, берущие начало с гор Заилийского Алатау, менее — Центрального Казахстана. В речных водах других районов содержание фтора колеблется от $0,10 \cdot 10^{-4}$ до $0,65 \cdot 10^{-4}$ ‰. В целом реки нашей республики содержат фтора заметно больше, чем реки других районов Советского Союза [8].

Большинство горных рек Алма-Атинской области характеризуется повышенной абсолютной концентрацией фтора, причем последняя в июне 1960 г. доходила до $0,5—0,8 \cdot 10^{-4}$ ‰ (Б. Алматинка, М. Алматинка, Талгар и Тургенъ). Отличительной чертой для них являются также высокие величины $F \cdot 10^4 / \Sigma u$. Для гидрокарбонатно-натриевых вод это отношение составляет в среднем 20—50.

Низкое содержание фтора обнаружено в воде рек Кегень, Каркара и Шарын — притоков р. Или. В них содержится всего $0,15—0,20 \cdot 10^{-4}$ ‰ F, т. е. в 2—4 раза меньше, чем в других реках этого же района. Для них низки и отношения фтора к общей минерализации (0,9—1,3). Отметим, что воды этих рек относятся не к первому (карбонатному), а ко второму (сульфатному) типу. Содержание фтора в реках, как и в озерах, находится в прямой зависимости от суммы ионов. В большинстве случаев воды, сильнее минерализованные, содержат больше фтора. Это видно из сравнения небольших степных рек с крупными реками. В первых, как правило, содержание F повышено вследствие большей минерализации. В качестве примера назовем р. Чу, которая содержит $0,65 \cdot 10^{-4}$ ‰ F, в то время как Эмба и Урал — $0,26$ и $0,35 \cdot 10^{-4}$ ‰ при практически одинаковых значениях $F \cdot 10^4 / \Sigma u$.

Обсуждение результатов

Рассмотрим более подробно вопрос о взаимосвязи между величиной накопления фтора в водах и их химическим составом.

По А. П. Виноградову [9], подвижность фтора в почвах усиливается присутствием в них щелочных вод. Такого же мнения придерживается и Е. В. Посохов [10]. Других сведений относительно влияния типа вод на миграцию в них фтора в литературе не встречается.

Полученные нами данные подтверждают высказывания этих исследователей. Действительно, в щелочных водах отмечается наибольшее накопление фтора. Но наряду с этим повышенное содержание его (как абсолютное, так и относительное) обнаружено в хлоркальциевых озерах Калибек, Экибастуз и Уштаган. В их расчетах отношение $F \cdot 10^4 / \Sigma u = 0,8—1,5$. Для сульфатных озер этот коэффициент не превышает 0,6.

Наблюдаемая зависимость наиболее резко выражена в слабо-минерализованных водах, что хорошо видно из таблицы.

Слабоминерализованные воды отличаются от озерных рассолов также более высокими величинами $F \cdot 10^4/Cl$ и $F \cdot 10^4/\Sigmaи$. Это свидетельствует о том, что факторы, препятствующие накоплению в водах фтора, действуют в соляных озерах сильнее. Причины же различного поведения фтора в водах разной минерализации нам не совсем ясны.

Содержание фтора в природных рассолах и водах
в зависимости от их типов, %

Тип воды	$\Sigmaи$, %	$F \cdot 10^4$, %	$F \cdot 10^4/\Sigmaи$
Соляные озера			
Карбонатный	4,27—5,93	3,6—7,9	0,9—1,3
Сульфатный	4,07—26,83	1,5—20	0,1—0,6
Хлоридный	12,23—27,76	15—33	0,8—1,5
Пресные озера			
Карбонатный	0,016—0,18	0,8—7,6	10—145
Сульфатный	0,060—0,20	0,60—1,5	4—10
Реки			
Карбонатный	0,014—0,18	0,48—0,80	4—50
Сульфатный	0,012—0,15	0,10—0,60	3—10

Обогащение вод Заилийского Алатау ряд авторов [4] связывают с повышенным содержанием фтора в горных породах этого региона. В общем это правильное объяснение и с ним нужно согласиться. Но нельзя при этом не обратить внимания на следующий факт. В щелочных водах Заилийского Алатау отношение фтора к сумме ионов ($\times 10^4$) равно 14—50, а для вод второго типа < 5 . Мы имеем в виду реки Кегень, Шарын, Каркара, протекающие в том же районе, хотя, по данным И. И. Бока [11], все горные породы Северного Тянь-Шаня обогащены фтором. Эти реки ничем не отличаются от других степных рек того же типа воды по содержанию фтора относительно общей минерализации.

Вряд ли можно связывать также с минералогическим составом пород повышенное содержание фтора в содовых озерах правого Прииртышья и хлоркальциевых водоемах Уштаган, Калибек и Экибастуз. Насколько нам известно, в их бассейнах отсутствуют выходы щелочных гранитов на дневную поверхность.

Эти примеры дают основание полагать, что в обогащении поверхностных вод фтором большую роль играет их химический состав. Что касается пород, выщелачиваемых водами, то они, видимо, не всегда оказывают заметное влияние на привнос фтора в водоемы. Может быть, это объясняется тем, что в различных горных породах и почвах содержание фтора колеблется сравнительно мало [12, 13].

Нам представляется, что в обогащении природных вод фтором большое значение должна играть форма нахождения его в окружающих породах и почвах. Мы уже говорили, что фтор хорошо вымывается щелочными водами [9]. Этим, вероятно, и обусловлено повышенное содержание его в водах карбонатного типа, в частности в озерах Шарбакты и Чушкалинское с рН 8,0—8,5.

Труднее объяснить накопление фтора в хлоркальциевых озерах, где можно было ожидать подавления подвижности ионами кальция, так как флюорит очень плохо растворяется в воде. Как показано Н. В. Тагеевой [14], хлоркальциевые нефтяные воды содержат фтора меньше, чем щелочные воды, связанные с нефтями. В соляных озерах этого различия между двумя типами вод не наблюдается: в обоих случаях содержание фтора повышено.

Причину обогащения хлоркальциевых озер фтором мы склонны искать в характере их питания. Эти водоемы генетически связаны с подземными водами, которые, возможно, и являются источниками накопления этого элемента.

Выводы

1. Содержание фтора в соляных озерах Центрального Казахстана колеблется в пределах $1,5 \cdot 10^{-4}$ — $3,5 \cdot 10^{-3}$ %, причем концентрация его в различных рассолах повышается с ростом их общей минерализации.

2. Среди изученных соляных озер максимальное накопление фтора происходит в водоемах карбонатного типа. Повышено относительное содержание фтора и в хлоркальциевых озерах, что, возможно, обусловлено питанием их за счет метаморфизованных подземных вод.

3. В Центральном Казахстане наибольшие относительные концентрации фтора обнаружены в слабоминерализованных щелочных водах, приуроченных к гранитным массивам. Обогащено фтором (относительно солёности) также подавляющее большинство рек Зайлийского Алатау.

4. Показано, что в отдельных случаях в накоплении фтора в поверхностных рассолах и водах решающую роль может играть их химический состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мун А. И., Гимаддинова Р. Г. // Тезисы докладов XV гидрохимического совещания. Новочеркасск, 1961.
2. Крепкогорский А. Н., Богусевич Л. Н. // Гидрохимические материалы. 1953. Т. 21. С. 24.
3. Крепкогорский А. Н. // Гидрохимические материалы. 1960. Т. 30. С. 32.
4. Новохатский И. П., Калинин С. К. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 93, № 2.
5. Невская А. И. // Вестник АН КазССР. 1957. № 2.
6. Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. М., 1955.
7. Бектуров А. Б., Мун А. И. и др. // Известия АН КазССР. Сер. хим. 1958. Вып. 1(3). С. 3; 1959. Вып. 2(4). С. 3; 1961. Вып. 1(19). С. 3; Вестник АН КазССР. 1960. № 11.
8. Коновалов Г. С., Огурцова О. С. // Гидрохимические материалы. 1959. Т. 29. С. 68.
9. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., 1958.
10. Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод Центральных районов Казахстана. М., 1960.
11. Бок И. И. // Вестник АН КазССР. 1954. № 9.
12. Данилова В. В. // Труды биогеохимической лаборатории. 1949. Т. 9; Докл. АН СССР. 1940. Т. 26, № 3.
13. Виноградов А. П., Данилова В. В. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 59, № 7.
14. Тагеева Н. В. // Природа. 1943. № 6.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОЕМАХ КАЗАХСТАНА¹

Введение

Изучение закономерностей распределения редких и рассеянных элементов в водоемах представляет большой научный и практический интерес. Данные о поведении таких элементов в осадочных процессах имеют непосредственное отношение к проблеме поисков полезных ископаемых. Они могут дать ценные указания на формирование химического состава природных вод и рассолов. Однако условия накопления микрокомпонентов в водах и осадках бассейнов изучены недостаточно. Исследованы преимущественно иловые растворы и осадки морей и океанов.

Для более глубокого понимания процесса осадконакопления и нахождения общих закономерностей поведения химических элементов в осадочном цикле недостаточно изучение морских отложений. Большого внимания заслуживают и осадки континентальных водоемов, тем более что такие бассейны вследствие самых раз-

¹ *Распределение* микроэлементов в водоемах Казахстана. Алма-Ата, 1971. 262 с. Соавтор А. И. Мун.

нообразных условий их формирования являются весьма интересными объектами изучения.

Для восстановления солености ранее существовавших водоемов С. В. Бруевич, Л. А. Гуляева, Е. Дегенс, А. Фредериксон и другие ученые предложили ряд геохимических индикаторов, которые пока недостаточно используются при решении общих палеогеографических задач. Объясняется это тем, что некоторые индикаторы начали разрабатываться недавно и еще не получили научного обоснования. В этой связи нужно знать распределение химических элементов в осадках, образующихся в водоемах разного типа.

Нами рассмотрены геохимические особенности распределения микроэлементов (J, Br, F, B, Li, Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn) в водах и донных отложениях озер. Эти элементы, как известно, играют большую биологическую роль в жизни растений, животных и человека. Они широко применяются в различных отраслях народного хозяйства, а также используются в поисковых и генетических целях. Некоторые из них предложены в качестве показателей солености древних водоемов, но возможности их применения в полной мере еще не оценены.

Развитие химии природных вод шло в основном по пути изучения главнейших ионов. Микроэлементы, несмотря на их чрезвычайно важное значение, начали исследовать лишь в последние годы. Крупные работы в данной области выполнены А. П. Виноградовым, М. Г. Валяшко, Д. И. Зульфугарлы, Г. С. Коноваловым, и др. Однако закономерности миграции, рассеяния и концентрации многих микроэлементов в гидросфере пока еще изучены недостаточно. Эти обстоятельства обусловили необходимость выяснения роли различных факторов в миграции микроэлементов в водах суши. При этом основное внимание уделялось вопросу распределения элементов в зависимости от физико-химической характеристики водоемов и условий формирования солевого состава вод.

Среди природных вод особый интерес представляют растворы, пропитывающие илы, почвы и горные породы, на что еще в 30-х годах указывали В. И. Вернадский и А. Д. Архангельский. С тех пор обширные исследования в этой области проведены С. В. Бруевичем, П. А. Крюковым, Н. В. Тагеевой, О. В. Шишкиной и др. В настоящее время изучение химического состава вод, заключенных в морских осадках и горных породах, ведется достаточно широко. Сведения о жидкой фазе донных отложений озер исключительно ограничены. С. А. Шукарев более тридцати лет назад дал общее представление о содержании некоторых основных компонентов в иловых растворах крымских соляных озер. В связи с этим нами изучены иловые растворы (жидкая фаза осадков) различных озер и намечены некоторые закономерности в распределении главнейших ионов: бора, йода, фтора, брома и тяжелых металлов

между водной массой бассейна и иловым раствором. Полученные данные позволили выявить особенности поведения многих элементов в жидкой фазе озерных осадков при их диагенезе и предложить ряд элементов в качестве индикаторов солевого режима водоемов.

Чтобы разобраться в распределении микроэлементов в седиментационных процессах, необходимо детально изучить пути их поступления в донные отложения. Задача эта весьма обширна, и решение ее связано с большими трудностями методического порядка. Здесь мы ограничились рассмотрением вопросов, связанных с влиянием гидрохимических условий образования осадков на накопление в последних микрокомпонентов. Прежде всего предполагалось раскрыть связь между содержанием отдельных элементов в отложениях и соленостью бассейнов седиментации. Должное внимание уделялось выяснению диагенетических процессов и форм нахождения микрокомпонентов в минеральных и органогенных осадках.

Результаты наших исследований расширили сведения о поведении микроэлементов в водах и донных отложениях бассейнов. Основываясь на выявленных закономерностях, мы рассмотрели вопрос об использовании химических элементов в изучении условий осадконакопления и предложили ряд геохимических показателей солености водоемов.

Заключение

Результаты проведенных исследований позволили выявить некоторые закономерности распределения химических элементов в водах и донных отложениях бассейнов континентального типа.

1. Рассмотрены особенности миграции F, Br, J, B, Li, K, Co, Ni, Cu, Zn в природных водах и рассолах. Поведение их, так же как и многих других микроэлементов, зависит от целого ряда факторов. Наиболее существенными из них являются общая минерализация, химический тип и условия формирования ионного состава вод. Эти факторы по-разному влияют на подвижность различных элементов в природных водах.

а. Содержание брома в водоемах разных химических типов и условий питания находится в прямой зависимости от стадии их развития. В миграции ионов йода в водах минерализация не играет столь существенной роли, ибо этот элемент постоянно выводится из водной среды вследствие окисления до элементарного йода. Поведение фтора в водах и рассолах аналогично йоду, но здесь действуют другие причины. Для бора, лития и калия замечено определенное различие между отдельными группами вод — пресными, солоноватыми и солеными, но в пределах каждой группы

связи между содержаниями солей и микроэлементов не наблюдается.

Кобальт, никель, медь и цинк не имеют тенденции накапливаться в поверхностных водах по мере их концентрирования. Более того, в большинстве соляных бассейнов их заметно меньше, чем в пресноводных озерах. Эта особенность геохимии тяжелых металлов, выявленная на примере водоемов Казахстана, может быть обусловлена, в частности, различным содержанием органического вещества в водах и рассолах.

б. Одной из причин отсутствия связи концентрации некоторых элементов в водах с их минерализацией является влияние соотношения основных ингредиентов на миграционную способность таких элементов. Значение химического состава воды особенно заметно в случае борат-ионов, фтора, йода, цинка и меди. Первые три компонента по тем или иным причинам накапливаются в водах содового типа. Напротив, подвижность меди и цинка в щелочных рассолах несколько подавлена, а концентрации никеля и особенно кобальта в разнотипных водах любой минерализации практически равны. Это различие, на наш взгляд, связано с неодинаковой адсорбируемостью рассматриваемых металлов на карбонате кальция и различной интенсивностью процесса карбонатообразования в озерах разных химических типов.

Существовало мнение, что литий концентрируется в щелочных водах вместе с бором и фтором. Однако в изученных нами поверхностных и подземных водах относительное содержание лития не зависит от химического состава воды.

в. Как известно, источником многих рассеянных элементов в водах служат горные породы. В частности, генезис бороносных и йодобромных вод связывают с процессами выщелачивания глинистых отложений. Этот вывод, вытекающий из данных по подземным водам, в полной мере относится и к водам открытых водоемов. Напротив, в водах, приуроченных к гранитоидам, количество фтора и калия сравнительно повышено. Накоплению микроэлементов в водах способствуют породы, обогащенные этими компонентами. Но наряду с валовым содержанием элементов большое значение имеют и формы их нахождения в контактирующих породах.

2. Выяснены геохимические особенности распределения макро- и микрокомпонентов между водными массами и жидкой фазой осадков озер, до этого имелись сведения в основном по морским иловым водам.

а. Наши наблюдения показали, что поведение главных ионов в жидкой фазе илов определяется водным режимом озер, а также физико-химическими и микробиологическими процессами в донных отложениях.

В распределении ионов Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- доминирующее значе-

ние имеют колебания гидрохимического режима озер в годичном цикле. В соответствии с этим наблюдаются повышение, равенство и уменьшение концентраций указанных ионов в рассолах осадков верхних горизонтов по сравнению с озерными водами. На распределении в иловых растворах таких компонентов, как HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , отражаются процессы растворения карбоната кальция и гипса и биохимический распад захороненного органического вещества. Однако отмеченные колебания содержаний микрокомпонентов не приводят к формированию вод нового типа в толще осадков водоемов.

б. Полученные материалы позволяют сделать вывод, что в водах и рассолах, заключенных в минеральных осадках озер, фтор, бром и бор обычно не накапливаются. Обогащение их бором и бромом связано в основном с биохимическими процессами, и поэтому оно отмечено преимущественно в донных отложениях, богатых органическим материалом.

Иловые растворы водоемов, находящиеся в любой стадии развития, концентрируют йод в значительных количествах. Это происходит и в грубодисперсных осадках, чем йод существенно отличается от F, Br, B.

Co, Ni, Cu и Zn в иловых растворах пресноводных и соляных озер накапливаются по отношению к озерным водам за счет выделения металлов из осадков при минерализации органического вещества, а также, возможно, вследствие растворения гидроокиси железа.

в. При изучении химического состава иловых растворов большое внимание было обращено на поведение макро- и микроэлементов в процессе гравитационного уплотнения осадков. Выявлена взаимосвязь микроэлементов с главнейшими ионами и показано сохранение химического типа захороняемой рапы при диагенетических преобразованиях осадков.

Полученные данные указывают на возможность использования хлора в жидкой фазе иловой толщи для восстановления прежнего солевого режима водоемов. Такое соображение опирается не только на данные по крупным соленоводным бассейнам, но и на подробный разбор литературного материала по распределению ионов хлора в водах илов современных бассейнов.

Анализ данных по озерным и морским отложениям убеждает нас в том, что в жидкой фазе Mg^{2+} , Na^+ (K^+), Br и B распределяются с глубиной аналогично хлору. На этом основании высказано мнение о возможности использования содержания указанных компонентов в иловых растворах для ориентировки в солёности ранее существовавших водоемов.

На ход кривых вертикального распределения SO_4^{2-} и HCO_3^- , а

также Ca^{2+} в водах осадков некоторое влияние оказывают диагенетические процессы. Вследствие этого указанные ионы, разумеется, не могут отражать гидрохимические условия бассейнов во время илообразования.

3. Впервые изучено геохимическое поведение F, Br, J, B, Li, K, Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn в осадках континентальных водоемов. Из полученных данных вытекают следующие выводы.

а. Соленость озер оказывает влияние на содержание в их осадках брома и бора. Бром переходит в ил пропорционально его концентрации в водной среде. Для бора эта связь менее четкая, можно с уверенностью говорить о различных содержаниях бора лишь в соленоводных, солоноватоводных и пресноводных илах. Названные элементы аккумулируются в донных отложениях благодаря адсорбции их различными коллоидами. Таким же путем накапливается йод в осадках водоемов. Но в отличие от брома и бора он очень слабо реагирует на изменение условий седиментации.

Количество фтора, щелочных и тяжелых металлов в илах также не зависит от стадии осолонения бассейна. По-видимому, как и в случае йода, это обусловлено тем, что воды в данном случае имеют малые концентрации Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn и к тому же водоемы разной степени минерализации по их содержанию весьма близки друг к другу. Фтора и лития в рассолах соляных озер гораздо больше, чем в пресных водах. Однако они не поглощаются глинистыми минералами и поэтому в осадках, формирующихся в разной водной среде, находятся почти в одинаковых количествах.

б. Многие химические элементы осаждаются в водоемах биогенным путем. Живое вещество принимает участие в переносе йода, брома и частично фтора в осадок, но это можно отметить лишь для органогенных осадков, накапливающих данные элементы в значительных количествах. В глинистых илах пресноводных озер содержание галогенов не зависит от количества органического вещества.

В наземных растениях и организмах пресных вод редких, щелочных элементов в общем столько же, сколько в минеральных осадках. Кроме того, поглощение рубидия и цезия илом и почвами в отличие от йода и брома практически не зависит от количества гумуса. Для геохимии лития адсорбционные процессы никакого значения не имеют. Этими обстоятельствами и объясняется отсутствие влияния биологических процессов на распределение Li, K, Rb, Cs не только в водоемах материкового происхождения, но и в морях.

Поведение бора в осадочном цикле также не контролируется органическим веществом, хотя биогенное извлечение его из воды не подлежит сомнению. Установленный факт, видимо, обусловлен

непрочностью связи бора с органическим веществом современных осадков.

Изучение отношения Co, Ni, Cu и Zn к органическому веществу осадков водоемов континентального генезиса показало, что биологическое осаждение, не будучи решающим, все же играет определенную роль в химии Cu, Zn и Co в донных отложениях. Биогенное накопление этих металлов в глинистых образованиях зависит не только от количества органического вещества, но, вероятно, и от его химической природы. Насколько можно судить по нашим данным, содержание никеля в озерных осадках не коррелируется с органическим веществом.

в. На крупных соляных и пресных озерах Казахстана и Кулундинской степи прослежено вертикальное распределение F, Cl, Br, J, B, Li, K, Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn в иловых и сапропелевых отложениях. Химические элементы, находящиеся в осадках в труднорастворимой форме, малочувствительны к послеседиментационной миграции (щелочные и тяжелые металлы, фтор и бор). Можно полагать, что закономерности их распределения в осадках современных водоемов распространяются и на древние осадочные отложения. Содержание же Cl, Br, J в озерных осадках при их литификации заметно изменяется.

г. Изучение условий накопления микроэлементов и форм их нахождения в осадках различного характера позволило затронуть вопрос формирования химического состава некоторых подземных вод. В частности, из наших данных следует, что бором могут обогащаться воды, находящиеся в контакте не только с глинистыми породами морского происхождения, но и с континентальными засоленными отложениями. Формированию бороносных вод может способствовать органическое вещество выщелачиваемых пород.

В ряде работ указывается на участие органического материала глинистых отложений в накоплении йода в водах. Однако он не всегда может быть источником обогащения вод йодом, так как последний довольно прочно связывается с органическим веществом осадков.

4. Знание особенностей распределения микроэлементов в водоемах и поведения этих элементов в процессе преобразования осадков позволило рассмотреть вопрос о применении геохимических методов для изучения генезиса осадочных отложений и предложить ряд индикаторов прежнего солевого режима бассейнов седиментации.

При изучении условий древнего осадконакопления с помощью бора, брома, хлора, отношений $\frac{F}{Cl}$, $\frac{Br}{Cl}$, $\frac{J}{Cl}$ и частично $\frac{Br}{J}$ представляется возможным отличить соленоводные (морские и континентальные) породы от осадков, образованных в пресновод-

ной среде. По содержанию же бора в осадках, особенно его кислоторастворимой формы, можно получить более точные сведения относительно гидрохимических условий образования осадков. Бор, как и бром, может быть использован для диагностики глинистых пород, залегающих и в зоне активного водоема. Хлор и хлорные коэффициенты $\left(\frac{F}{Cl}, \frac{Br}{Cl} \text{ и } \frac{J}{Cl}\right)$ применимы лишь для осадков, не подвергающихся выщелачиванию.

Совершенно иначе приходится оценивать фтор, йод и литий. В осадках они практически не реагируют на изменение солевого режима водоемов. Это положение заслуживает внимания, так как ряд исследователей предлагают использовать указанные элементы в генетических целях.

Для восстановления солености ранее существовавших водоемов непригодны также щелочные и тяжелые металлы. Но морские мелкодисперсные осадки обогащаются Li, Rb, Co, Ni, Cu гораздо больше, чем илы озер любой степени минерализации, а диагенетические процессы не сглаживают это различие. Следовательно, существует некоторая возможность распознавать осадочные отложения морского и континентального происхождения по содержанию в них указанных элементов.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ С ПОЛИГАЛИТОМ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ¹

Основная масса калийных удобрений представлена хлористым калием, однако в ряде случаев из-за отрицательного влияния хлорид-иона требуется внесение в почву калия в виде сульфата. Минералов, имеющих в своем составе сульфат калия, в природе сравнительно немного. Поэтому почти все технологические схемы получения сульфатно-калийных удобрений основываются на конверсии хлористого калия с сульфатами, причем чаще всего перерабатывается сернокислый магний. Последний входит в состав таких минералов, как эпсомит, кизерит, каинит, лангбейнит, астраханит, полигалит и другие, которые содержат также хлориды, сульфаты натрия, калия и сернокислый кальций. Особый интерес среди них представляет полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Непосредственное использование минерала после простого размола способствует повышению урожайности ряда культур [1]. Однако наличие в полигалите балластных солей (хлорид натрия,

¹ Химия и технология минеральных удобрений и природных солей. Алма-Ата. 1964. С. 119—129. Соавтор Д. З. Серазетдинов.

сульфат кальция) и низкая растворимость [2—4] ограничивают его применение в качестве удобрения. Эти же причины весьма существенно влияют на технологию получения сульфата калия, делая ее очень громоздкой [5]. Так, на первой стадии холодной водой отмывается хлорид натрия, затем при 500 °С прокаливается сырой остаток для разложения минерала и только после этого возможна экстракция сульфата калия и магния. В полученный щелок вводят хлористый калий для конверсии с сульфатом магния и после упарки выделяется продукт. Серноокислый кальций, оставшийся после экстракции, содержит около половины сульфатной серы минерала, которая практически в данном процессе не используется.

Известно также, что конверсия хлористого калия с сульфатами может протекать при нагревании соответствующей смеси в атмосфере паров воды [6, 7]. Например, с сульфатом магния выше указанных минералов взаимодействие протекает по схеме:



Необходимое для обменной реакции понижение термической стойкости компонентов при температурах 600—900 °С достигается действием пара и кремнийсодержащих добавок. Последние, кроме того, способствуют образованию рыхлой структуры реакционной массы большой поверхности контакта ее с парами воды, что повышает скорость гидролиза и, следовательно, реакции в целом.

В связи с переработкой полигалита на сульфатно-калийное удобрение конверсия хлористого калия с серноокислыми солями магния и кальция в условиях гидротермического процесса представляет практический интерес. Однако в отличие от сульфата магния серноокислый кальций имеет более высокую термическую стойкость и разлагается выше 1590 °С. Под влиянием кремнезема, окиси алюминия или каолина стойкость его заметно уменьшается: при 1280 °С в присутствии кремнезема давление диссоциации равно 817 мм рт. ст., а при 1170 °С с добавкой каолина — 1070 [8]. Более эффективное воздействие на уменьшение термической стойкости сульфата оказывает сочетание водяных паров с добавками [9]: в присутствии кремнезема при 1050 °С разлагается 75 % серноокислого кальция, а при 1150 °С — 100 %. При более низких температурах степень разложения сульфата кальция невысока и зависит от типа применяемой добавки [10]. Кроме того, на разложение сульфата по реакции $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ заметное влияние оказывает давление в системе. Равновесие сдвигается вправо либо при вы-

открытым. То же самое следует сказать и в отношении отмечен- с помощью струи азота, либо в результате разряжения. На равнове- сие особенно сильно действует водяной пар, оказывая катали- тическое влияние. При этом сульфат разлагается водой на кислоту и основание: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, которые, однако, в интервале 600—900 °С неустойчивы и распадаются с образованием соответствующих окислов и воды:



Изучая возможность получения серной кислоты из гипса, авто- ры [10] испытывали добавки природных бокситов, силикатов и ме- такаолина, а также проводили сравнительную оценку термической стойкости сернокислых солей. Оказалось, что в результате прибав- ления к гипсу кремнезема или метакаолина в сочетании с действи- ем водяного пара в твердой фазе получается либо силикат CaSiO_3 , либо алюмосиликат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Интересно отметить, что при добавлении кремнезема стойкость сульфатов натрия и калия больше, чем в присутствии метакаолина. В первом случае при 800 °С разлагается 17 % сернокислотного натрия и 15,6 % сульфа- та калия, а во втором — 46,3 и 34,2 % соответственно. Степень разложения сернокислого кальция при этом повышается лишь от 21,6 до 25 %. Понижение давления в системе увеличивает степень разложения до 30—34 %.

Надо полагать, что конверсия хлористого калия с сульфатами магния и кальция полигалита будет определяться термической стойкостью последнего. В связи с этим в атмосфере водяного пара в интервале 700—900 °С были последовательно изучены реакции взаимодействия в смесях: $2\text{KCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $4\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4$; $6\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + 2\text{CaSO}_4$; $6\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии кремнезема, кремниескислоты, бентонитовых глин, колчеданного огарка и пятиокси ванадия.

Экспериментальная часть ²

Для опытов использовали чистые соли марки «х.ч.» и природ- ный полигалит Жилианского месторождения Казахстана. Степень конверсии хлористого калия в сульфат вычисляли по данным хи- мического анализа. Сульфаты, хлориды, кальций и магний опре- деляли соответственно весовым, аргентометрическим и трилономет-

² В аналитических определениях принимала участие М. М. Кентаева.

рическими методами. Калий анализировали на пламенном фотометре системы Цейса по методу ограничивающих растворов [11].

Термический анализ проводили на пирометре Н. С. Курякова, причем наряду с записью кривых температуры и разности температур регистрировали изменение веса образца либо с помощью торсионных весов, либо автоматически. Образец в кварцевом тигле прикрепляли кварцевой нитью к легкой пружине с плоской диафрагмой, способной открывать или закрывать фотоэлемент от источ-

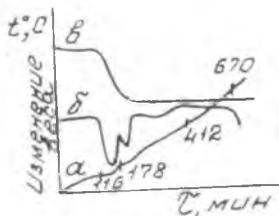


Рис. 1. Комплексная термограмма смеси хлористого калия с гипсом: *a* — температура; *b* — разность температур; *в* — вес

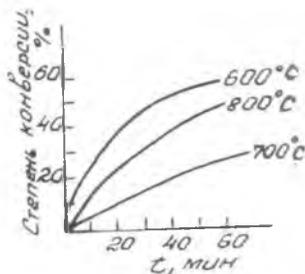


Рис. 2. Зависимость степени конверсии хлористого калия в сульфат от температуры и продолжительности опытов в шихте $2\text{KCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с добавкой 15% кремнезема

ника света. Исследуемое вещество подвешивали в том же металлическом блоке, куда помещены эталон и образец. С увеличением или уменьшением веса при нагревании изменяли освещенность фотоэлемента, подключенного к зеркальному гальванометру (принципиальная часть установки отработана совместно с инженером А. Н. Валько).

Кривые нагревания чистого гипса содержат ряд термических эффектов, температуры которых совпадают с литературными данными [12—14]. Обезвоживание происходит в две стадии: вначале теряется 1,5 (около 110°C), а затем остальные 0,5 моля (около 180°C). Образовавшийся ангидрит при $375\text{—}390^\circ\text{C}$ переходил в «мертвый» гипс. На термограмме хлористого калия отмечался один эндоэффект, отвечающий плавлению соли при 770°C .

Комплексная термограмма смеси хлористого калия с гипсом, приведенная на рис. 1, показывает, что потеря веса в системе прекращается при 200°C после полного обезвоживания гипса. Экзоэффект с максимумом при 412°C отвечает отжигу ангидрита, а при 670°C смесь плавится. Аналогичная картина наблюдалась при снятии термограммы смеси компонентов в присутствии кремнекислоты с той лишь разницей, что удаление воды задерживалось до

300 °С (обезвоживание кремнекислоты). Во всех случаях отсутствие на термограммах характерного для сульфата калия эндоэффекта при 585 °С указывает, что до этой температуры обменного взаимодействия не происходит, очевидно, ввиду отсутствия паров воды и высокой термической стойкости компонентов.

В присутствии водяного пара взаимодействие хлористого калия с гипсом изучали в трубчатой печи. Кварцевую трубу печи, в которой находилась платиновая лодочка (6,5×1×1 см) с исходной смесью, при помощи шлифа соединяли с кварцевым холодильником, имеющим на противоположном конце аллонж. В его верхней части впаян предохранительный холодильник, а в нижней — кран. Водяной пар из паровичка пропускается над шихтой с постоянной скоростью и после охлаждения образуется конденсат, содержащий вследствие реакций



хлористый водород. Концентрацию конденсата по хлористому водороду определяли ацидиметрически, и она служила количественной характеристикой степени конверсии хлористого калия в сульфат. Кроме того, из конденсата отбирали пробу на хлор-ион и ион калия, которые в виде улетучившегося хлорида попадали в приемник.

Таблица 1. Зависимость степени конверсии (%) хлористого калия в сульфат от температуры и времени в шихте $(2\text{KCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 15\% \text{SiO}_2$

t, °С	Время, мин					
	10	20	30	40	50	60
700	6,8	12,3	16,1	20,0	23,8	26,8
800	15,4	25,7	33,1	39,1	43,8	48,1
900	26,0	38,2	45,8	50,9	54,3	56,9

На основании таких данных рассчитывали степень летучести хлористого калия, а также потери сульфат-иона вследствие разложения сернокислых солей. Пробы можно отбирать в любой промежуток времени (обычно через 10 мин), что давало возможность судить о скорости реакции и кинетике процесса.

Взаимодействие хлористого калия с гипсом изучали в присутствии двуокиси кремния, количество которой определяли получением неплавкой шихты на протяжении всего опыта. При плавлении смеси степень конверсии заметно понижалась в результате умень-

шения поверхности контакта ее с водяным паром. Этим требованиям удовлетворяло прибавление 15 % кремнезема, действие которого изучали в интервале 700—900 °С. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно, степень конверсии при 700 °С не превышает и 27 %, но с повышенным температуры до 900 °С она увеличивается более чем в два раза. Однако при этом становится заметной и летучесть хлористого калия. В течение первых 10—20 мин реакция протекает быстро, особенно при 900 °С. Но вследствие накопления продук-

Таблица 2. Зависимость степени конверсии (%) калия в сульфат от количества добавки кремнезема и продолжительности опытов при 800 °С

Добавка, %	Продолжительность опытов, мин					
	10	20	30	40	50	60
Шихта $4\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4$						
0	23,3	29,9	32,7	33,8	35,7	36,7
10	24,3	29,3	31,6	33,2	34,8	36,1
20	23,4	27,7	30,0	32,0	33,5	35,4
30	23,0	28,8	31,6	33,7	35,7	37,4
Шихта $6\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + 2\text{CaSO}_4$						
0	13,2	15,7	17,0	18,3	19,3	20,4
20	14,7	17,6	19,5	22,3	24,5	26,3
30	10,9	14,4	16,9	19,2	21,1	22,9

тов взаимодействия площадь контакта реагентов с водяным паром уменьшается и процесс замедляется. Очевидно, тугоплавкая пленка окиси кальция затрудняет дальнейшее разложение сульфата как в чистом виде, так и в смеси с хлористым калием. Особенно заметно тормозящее действие продуктов реакции в смесях хлористого калия с сульфатами магния и кальция, что можно видеть из данных табл. 2 и рис. 3.

Несмотря на наличие в шихте сульфата магния, степень конверсии сравнительно низка и практически не зависит от количества добавки кремнезема. Очевидно, взаимодействие хлористого калия с сульфатами по реакциям:



протекает с заметными скоростями лишь в первые 10—20 мин. Замедление реакции обусловлено, вероятно, недостаточной скоростью

связывания окислов в силикаты при 800 °С. Действительно, бисиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ получается лишь в области 1100 °С, хотя начало его образования отмечается при 740 °С [28].

Наличие свободных окислов с высокой температурой плавления препятствует обменно-взаимодействию вплоть до 850—900 °С (рис. 3). С другой стороны, по-видимому, сульфат магния шихты в последующие промежутки времени (через 20—30 мин) превращается в более устойчивый сульфат кальция по реакции [16]: $\text{MgSO}_4 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CaSO}_4$, чем, собственно, и объясняется его малая роль в процессе конверсии. Особенно заметно отрицательное влияние свободной окиси кальция на скорость реакции в шихте с содержанием сульфатов кальция и магния в соотношении 2:1 (табл. 2).

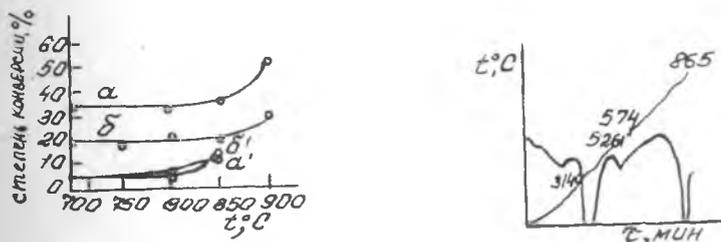


Рис. 3. Зависимость степени конверсии и летучести хлористого калия от температуры и состава шихты: а — шихта $4\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4$ с добавкой 25 % кремнезема; б — шихта $6\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + 2\text{CaSO}_4$ с добавкой 20 % кремнезема; а', б' — соответствующие кривые летучести

Рис. 4. Термограмма жилинского полигалита

Таким образом, необходимость связывания окиси кальция в соединения более устойчивые, чем сульфат, очевидна, так как определяет, по сути дела, направление и скорость реакции. В присутствии кремнезема это становится возможным при повышении температуры, однако значительная летучесть хлористого калия выше 800—850 °С — серьезное препятствие в данном случае. Кроме того, подъем температуры до 900 °С приводит к небольшим потерям серы, которая в виде окислов и паров серной кислоты наряду с соляной попадает в конденсат вследствие разложения сульфатов в ряду сульфат магния — сульфат кальция — сульфат калия. Потери серы позволяют считать, что известная реакция [17—19] $2\text{KCl} + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ в условиях опыта протекает незначительно. Таким образом, для уменьшения потерь хлорида и серы температура процесса должна быть несколько снижена. Поскольку при этом уменьшится и скорость реакции, первоочередным становится вопрос о подборе подходящей добавки.

Очевидно, наряду с двуокисью кремния следует добавлять окислы магния, железа, алюминия и другие соединения, которые способствуют понижению термической стойкости компонентов и связывают окись кальция в соединения более прочные, чем сульфат.

В связи с этим при изучении взаимодействия хлористого калия с полигалитом в качестве добавок были испытаны бентонитовые глины (гурьевская и монракская), кремнекислота, окись магния, колчеданный огарок и пентаокись ванадия. Химический состав полигалита и бентонитовых глин приводится в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Химический состав полигалита, %

% образца	H ₂ O	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	Сумма
1	5,85	1,55	27,01	18,31	48,17	100,89
2	5,17	8,41	24,31	19,01	40,79	97,69

Термический анализ жилинского полигалита показал, что его кривая нагревания содержит три эффекта (рис. 4). При 314 °С происходит обезвоживание, а при 865 — плавление. Эффект в области 526 °С истолковывается по-разному [20]. Имеются мнения, связывающие его появление с наличием примесей в минерале, а

Таблица 4. Химический состав * бентонитовых глин, %

Глина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
Монракская	52,2	22,5	—	3,0	1,5
Гурьевская	46,1	17,9	0,2	4,3	0,3

* По данным лаборатории природных сорбентов Института химических наук АН КазССР.

также с полиморфизмом. Вероятно, этот эффект является следствием разложения полигалита на более простые соли с последующим полиморфным превращением сульфата калия. В самом деле, прокалывание минерала при 300 °С в процессе его переработки проводится с целью разложения, после чего становится возможным выщелачивание сульфатов калия и магния.

Термограмма смеси хлористого калия и полигалита с молярным соотношением 6 : 1 практически не отличается от приведенной на рис. 4: смесь плавится при 635—645 °С. Таким образом, в условиях снятия термограмм обменное взаимодействие хлористого калия с сульфатами полигалита, так же как и с гипсом, не происходит вви-

ду высокой термической стойкости компонентов в отсутствие добавок и пара.

В табл. 5³ приводятся данные по изменению во времени степени конверсии и летучести хлористого калия при добавлении к шихте 10 % кремнекислоты, монарской и гурьевской глин.

Результаты опытов показали, что действие указанных добавок в интервале 700—850 °С в целом эффективнее, чем кремнезема. Наибольшая степень конверсии составляет около 52 %, а летучесть хлористого калия доходит до 19 %. Скорость реакции (рис. 5), как и в предыдущих случаях, максимальна в течение пер-

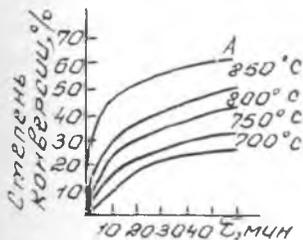


Рис. 5. Зависимость степени конверсии от температуры и продолжительности опытов в шихте из хлористого калия с полигалитом с добавкой 10 % гурьевской бентонитовой глины: А — кривая для шихты с добавкой 10 % глины и 10 % пятиоксида ванадия при 800 °С

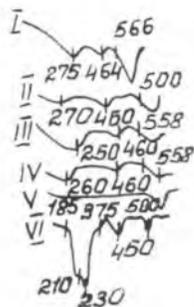


Рис. 6. Дифференциальные кривые нагрева продуктов, полученных из смеси хлористого калия с полигалитом в присутствии гурьевской бентонитовой глины: I — 800 °С, 10 % добавки; II — 850 °С, 10 % добавки; III — 800 °С, 30 % добавки; IV — 850 °С, 30 % добавки; V — сульфат калия; VI — смесь сингенита с полводным гипсом

вых 10—20 мин и заметно увеличивается с ростом температуры. Интересно отметить, что в данной серии опытов приращение степени конверсии во времени гораздо больше, чем в опытах с добавкой кремнезема (см. табл. 3). По-видимому, добавки кремнекислоты и глины способствуют образованию силикатов, алюминатов или алюмосиликатов с большей скоростью, чем кремнезема.

Влияние количества добавок было изучено для температуры 800 °С, когда степень летучести хлористого калия невелика и лежит в пределах 5—7 %. Данные по степени конверсии и летучести хлористого калия для добавок 20 и 30 % кремнекислоты и глин приведены в табл. 6.

³ Табл. 5, 6 см. в первоисточнике (прим. редколлегии).

Добавка 20 % кремнекислоты или глин незаметно повышает степень конверсии. При 30 % добавке скорость реакции увеличивается так, что под влиянием, например гурьевской глины, степень конверсии составляет 53 %, а летучесть хлорида не превышает 5 %. Содержание сульфата калия в продукте в два с половиной раза больше, чем в исходной шихте. На рис. 6 приведены дифференциальные кривые нагревания продуктов, полученных из смеси хлористого калия с полигалитом в присутствии различных количеств гурьевской бентонитовой глины при 800—850 °С (кривые I—IV). Термические эффекты показывают, что продукты содержат наряду с сульфатом калия соединение, сходное с сингенимом — $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, которое, очевидно, образуется при охлаждении из сульфата калия и твердых растворов на основе ангидрита. Так, при нагревании сингенима (кривая VI) обезвоживается (230 °С), затем разлагается (430—450 °С), а образовавшийся из него сульфат калия при 560 °С претерпевает полиморфное превращение. Понижение этой температуры против 585 °С для чистого сульфата калия (кривая V) указывает на наличие твердых растворов [15]. Практически такие же термические эффекты содержат кривые I—IV, причем в области 250—270 °С возможно полиморфное превращение сульфата натрия, который образуется наряду с сернокислым калием, так как образец полигалита содержит до 8 % NaCl.

Следует отметить, что сингеним, по данным Г. П. Александрова [22, 23], является весьма эффективным сульфатно-калиевым удобрением, под влиянием которого урожайность, например картофеля, увеличивалась на 30—80 %, сахарной свеклы — на 12, гречихи — на 16—21, капусты — на 30 %. Г. П. Александровым описан метод получения сингенима из гипса и калушского каинита по реакции $CaSO_4 \cdot 2H_2O + KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O + KCl = K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O + \frac{1}{2}MgCl_2 + 4H_2O$. Полученное удобрение названо калушитом.

Таким образом, добавки и пар способствуют уменьшению стойкости как сульфатов кальция и магния, так и хлористого калия. Кроме того, известно, что термическая устойчивость щелочных хлоридов, в частности хлористого натрия, может понижаться на воздухе в присутствии окислов железа, марганца, колчеданного огарка и особенно пятиоксида ванадия [21] вследствие реакции: $2NaCl + \frac{1}{2}O_2 = Na_2O + Cl_2$.

Очевидно, в струе водяного пара под их влиянием для хлористого калия будет иметь место реакция $2KCl + H_2O = K_2O + 2HCl$.

Действие указанных добавок показано в табл. 7 при взаимодействии хлористого калия с полигалитом.

Сравнение результатов табл. 1 с данными табл. 5 и 6 позволяет заметить, что в присутствии колчеданного огарка при прочих равных условиях степень конверсии практически не изменяется. Однако в конденсате наряду с соляной кислотой появляется серная,

образующаяся вследствие частичных потерь серы при разложении сульфатов. При добавлении пятиоксида ванадия потери хлористого калия и серы практически не повышаются. Степень конверсии в этих опытах резко увеличивается, особенно в начале процесса. На рис. 5 наряду с данными для смесей с добавкой гурьевской глины при 700—850 °С приведена кривая А по изменению во времени степени конверсии для той же смеси с добавкой 10 % V_2O_5 при 800 °С. Уже через 10 мин в последнем случае степень конверсии на

Таблица 7. Зависимость степени конверсии (%) хлористого калия в сульфате от добавок и продолжительности опытов в присутствии водяного пара при 800 °С

№ опыта	Добавка	Время, мин					
		10	20	30	40	50	60
1	20 % кремнекислоты + 5 % колчеданного огарка	20,7	27,8	32,4	35,8	37,9	40,0
2	30 % гурьевской глины + 5 % колчеданного огарка	26,9	35,4	40,2	44,0	47,3	50,3
3	10 % гурьевской глины + 10 % V_2O_5	45,8	51,3	54,8	57,5	61,0	62,6
4	10 % V_2O_5	51,5	60,1	64,7	68,0	70,5	72,9

20 % выше и через час равна 63 % против 43 в опыте без добавки пятиоксида ванадия. При добавлении только одной пятиоксида в количестве 10 % (табл. 7, опыт № 4), степень конверсии повышается почти до 73 %, причем практически весь ванадий в продукте связывается не с щелочными элементами, а с магнием и кальцием, что установлено выщелачиванием вначале щелочью (8 % NaOH), а затем — кислотой (5 % H_2SO_4).

В опытах, содержащих в качестве добавки глину, шихта плавится, уменьшая поверхность контакта реакционной массы с парами воды. Вследствие этого степень конверсии с увеличением навески уменьшается. Однако при введении 5—10 % окиси магния масса становится пористой и рыхлой, обеспечивая свободное прохождение пара и отходящих газов.

Выводы

1. Термическим анализом доказано, что обменного взаимодействия хлористого калия с гипсом и полигалитом без наличия водяного пара и добавок не происходит.

2. При взаимодействии хлористого калия со смесью сульфатов в присутствии кремнезема, несмотря на содержание в шихте суль-

фата магнезия, степень конверсии в шихте $6\text{KCl} + \text{MgSO}_4 + 2\text{CaSO}_4$ находится в пределах 20—27 %.

3. Степень конверсии хлористого калия с сульфатами полигалита увеличивается с применением добавок, содержащих не только кремнезем, но и окислы алюминия, железа, магнезия и, особенно, пентаокись ванадия.

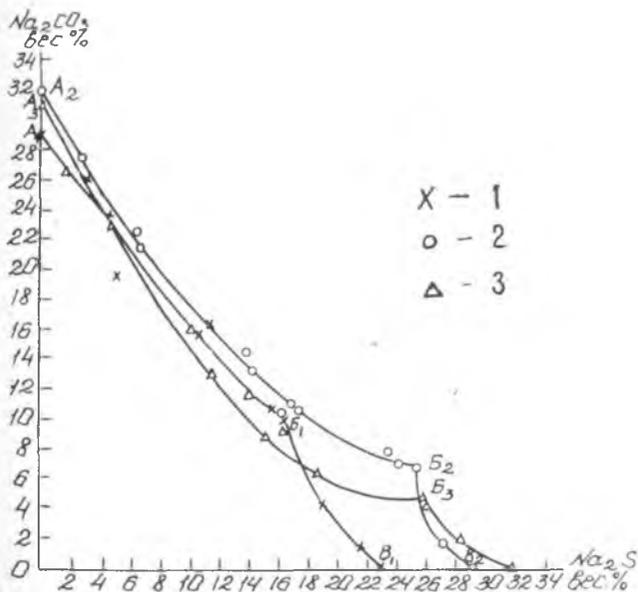
4. В результате применения добавок основная масса образующегося сульфата калия находится в продукте в виде безводного сингенита, который является эффективным сульфатно-калиевым удобрением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепешков И. Н., Шапошникова А. Н. // Удобрение и урожай. 1958 № 11. С. 33.
2. Лепешков И. Н., Бодалева И. В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1944. № 6. С. 466.
3. Валяшко М. Г., Буланов К. П., Коробочкина Т. В., Кускова А. А. // Труды ВНИИГ. 1952. Вып. 4. С. 19.
4. Перова А. П. // Журн. неорг. хим. 1961. Т. VI, вып. 7. С. 1713.
5. Conley J. E., Patridge E. P. // Potash salts from Texas new Mexico polyhalite deposits, 1944.
6. Шаргородский С. Д., Шор О. И. // Укр. хим. журн. 1951. Т. 17. С. 678; 1955. Т. 21. С. 152; 1956. Т. 29. С. 492.
7. Бектуров А. Б., Серазетдинов Д. З. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1960. Вып. 2 (18). С. 70; 1962. Вып. 1 (21). С. 3.
8. Marchal G. // J. de chim. phys. 1926. V. 23. P. 38.
9. Bishoff F. // Z. anorg. Chem. 1942. V. 250. P. 10.
10. Briner E., Pamm G., Paillard H. // Helv. chim. Acta. 1949. V. 32, pt III. P. 635.
11. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1959.
12. Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. М., 1945.
13. Rassonskaia I. S. // Freiburger forschungshilfe A. 1959. V. 123. P. 127.
14. Рассонская И. С., Семендяева Н. К. // Журн. неорг. хим. 1961. Т. VI, вып. 3. С. 1745.
15. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., 1961.
16. Чижиков Д. М. Металлургия тяжелых цветных металлов. М.; Л., 1948. С. 203.
17. Вольфович С. И., Марголис Ф. Р. // Докл. АН СССР. 1943. Т. 41. С. 21; 1943. Т. 41. С. 23.
18. Марголис Ф. Г., Лунская З. Н., Вольфович С. И. // Журн. прикл. хим. 1953. Т. XXVIII, № 5. С. 453.
19. Германский патент 922228, 10/1—1955; С. А., 51, 18505e (1957).
20. Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. // Материалы по термическому исследованию минералов. Изд. 2. М., 1955. С. 45.
21. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. // Металлургия редких металлов. 1955. С. 270.
22. Александров Г. П., Тихонова В. С. // Журн. прикл. хим. 1958. Т. XXXI, № 10. С. 1445.
23. Александров Г. П. // Журн. прикл. хим. 1961. Т. XXXIV, № 2. С. 237.

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}^1$

В связи с работами по горячему выщелачиванию жидкого пласта сернистого натрия мы не могли найти данные по совместной растворимости сернистого натрия с другими присутствующими в плаве солями (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и т. д.) при повышенных температурах. В связи с этим были изучены отдельные тройные системы.



Растворимость системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температурах: 1 — 30; 2 — 60; 3 — 80 °C

Исходный сернистый натрий марки «ч. д. а.» содержал 1,59 % Na_2CO_3 , 31,59 % Na_2S , 1,58 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После перекристаллизации в атмосфере водорода в нем находилось соответственно 31,70; 0,00; 0,79 %. Для получения насыщенных растворов сернистого натрия при 60 и 80 °C нам нужен был сернистый натрий с возможно меньшим содержанием воды. Обезвоживание его проводили в колбе Вюрца под давлением 110—210 мм рт. ст. при постепенном нагревании в масляной бане до 150 °C непрерывно в течение 26 ч. Полу-

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая, 1955. Вып. 8. С. 50—54. Сочавторы Б. А. Беремжанов, А. А. Увалиева.

ченный продукт представляет собой пористую, легко разбивающуюся массу розовато-желтого цвета, очень гигроскопичную, содержание Na_2S 78,8 %.

Исходную соду очищали двойной перекристаллизацией из бидистиллята, затем обезвоживали. Полученный продукт содержал 99,84 % Na_2CO_3 .

Методика опытов. Навески частично обезвоженного сернистого натрия помещали в пробирки с притертыми пробками, затем в каждую пробирку добавляли по 5 мл насыщенного при температу-

Таблица 1. Растворимость при 30° С

№ опыта	Анализ жидкой фазы, вес. %	
	Na_2S	Na_2CO_3
33	0	29,06
4	2,99	25,88
12	4,26	23,44
20	4,55	23,40
24	5,01	19,26
25	10,51	15,77
26	11,18	16,21
27	12,52	14,37
28	15,68	10,45
29	16,60	10,67
34	16,32	10,16
30	19,10	4,32
31	21,30	1,06
32	23,13	0,00

Таблица 2. Растворимость при 60° С

№ опыта	Анализ жидкой фазы, вес. %	
	Na_2S	Na_2CO_3
35	0	31,92
36	2,60	27,20
37	6,50	22,40
38	9,60	21,25
39	13,81	14,42
40	14,20	13,35
41	16,10	10,29
42	16,80	10,66
43	17,49	10,23
44	23,55	7,55
46	24,03	7,05
49	23,40	6,70
47	27,12	1,50
48	29,40	0,00

ре опыта раствора соды. Пробирки с содержимым помещали в водяной термостат и взбалтывали. Фильтрующей пипеткой, нагретой до нужной температуры, отбирали пробу жидкой фазы и анализировали.

Предварительными опытами установлено, что равновесие в системе $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30° С устанавливается в течение 4 ч, поэтому во всех последующих опытах перемешивание производили в течение этого времени.

Опыты при 30° С. При этой температуре проведено 14 опытов. В 13 брали одно и то же количество насыщенного раствора соды (по 5 мл), к которому прибавляли все увеличивающееся по весу количество частично обезвоженного сернистого натрия, в пересчете на Na_2S от 0,157 до 1,4326 г.

Для проверки эвтонической точки к насыщенному раствору сернистого натрия прибавляли навеску соды. Проверка подтвердила полученный ранее результат табл. 1.

На рисунке линия A_1B_1 показывает зависимость растворимости соды от все возрастающего количества сернистого натрия. Как видно, из хода кривой ликвидуса A_1B_1 растворимость соды падает с 29,06 до 10,16 %. Точка B_1 является эвтонической, причем в растворе содержится 10,16 % Na_2CO_3 и 16,32 % Na_2S . По линии B_1V_1 кристаллизуется сернистый натрий.

Опыты при 60 °С. Для изучения растворимости системы мы провели 14 опытов. К одному и тому же количеству (5 мл) насыщенного раствора соды прибавляли все увеличивающееся количество частично обезвоженного сернистого натрия в пересчете на Na_2S от 0,1524 до 2,6437 г. Проверка эвтонической точки подтвердила полученный ранее результат (табл. 1, опыт № 49).

Линия A_2B_2 на рисунке показывает зависимость растворимости соды от количества сернистого натрия: растворимость уменьшается от 31,92 до 6,70 %. В точке B_2 раствор насыщен по отношению к обеим солям, причем в растворе содержится 6,70 % соды и 25,4 % Na_2S . Ниже точки B_2V_2 кристаллизуется сернистый натрий.

Опыты при 80 °С. Для изучения растворимости системы при 80 °С провели 13 опытов. Порядок проведения опытов тот же, навески частично обезвоженного сернистого натрия из опыта к опыту увеличивались в пересчете на Na_2S от 0,1061 до 2,9767 г.

Проверка эвтонической точки с противоположной стороны подтвердила достижение равновесия (оп. № 64). Материал этих опытов сведен в табл. 3 и изображен на графике. Линия A_3B_3 показывает зависимость растворимости соды от количества сернистого натрия, растворимость соды падает от 31,38 до 4,46 %. В точке B_3 раствор насыщен по отношению к обеим солям, причем в растворе содержится 4,46 % соды и 25,81 % Na_2S . Ниже точки B_3 по линии B_3V_3 кристаллизуется сернистый натрий.

Растворимость системы $Na_2S—Na_2CO_3—H_2O$ изучена при 30, 60 и 80 °С. При каждой из температур с повышением концентрации сернистого натрия показатель уменьшается, т. е. сода высаливается.

С повышением температуры (см. рис.) линия ликвидуса идет

Таблица 3. Растворимость соды при 80 °С

№ опыта	Анализ жидкой фазы, вес. %	
	Na_2S	Na_2CO_3
50	0,00	31,38
51	1,66	26,53
52	14,74	23,12
53	10,30	15,88
54	11,39	12,95
55	13,99	11,54
56	15,10	8,70
57	16,40	9,10
58	18,64	6,24
60	15,81	4,46
64	26,00	4,20
61	28,30	1,82
63	31,70	0,00

вниз круче, а эвтоническая точка понижается, что свидетельствует об увеличении степени высаливания соды. Например, эвтонические точки трех изотерм показывают следующее содержание соды: при 30 °С Na_2CO_3 10,16 %, при 60 — 6,70, при 80 °С — 4,46 %.

Выводы

1. Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{S}—\text{Na}_2\text{CO}_3—\text{H}_2\text{O}$ при самой низкой из изученных нами температур (30 °С) устанавливается в течение 4 ч.
2. Растворимость соды с повышением концентрации сернистого натрия значительно понижается.
3. Растворимость соды в насыщенном растворе сернистого натрия с повышением температуры понижается. При 30 °С в системе она не превышает 0,16, при 60 — 0,70, при 80 °С — 4,46 %.
4. Для получения наиболее концентрированных щелоков сернистого натрия с возможно меньшим содержанием соды целесообразно использование еще более высоких температур (выше 80 °С).

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{H}_3\text{BO}_3—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{MgSO}_4—\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 60 °С¹

Промышленной переработке для получения борной кислоты подвергаются руды, содержащие главным образом ашарит ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидроборацит ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Такая руда разлагается серной кислотой и дает маточный раствор, в котором присутствуют борная кислота и сульфат магния [1]. Среди разнообразных минералов в значительных количествах содержится улексит ($2\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), который сравнительно недавно обнаружен в руде, поступающей на промышленную переработку. Вследствие этого в маточный раствор попадает еще один компонент — сульфат натрия, который неизбежно будет оказывать то или другое влияние на растворимость борной кислоты и сульфата магния.

В связи с этим возникает необходимость изучения четверной системы $\text{H}_3\text{BO}_3—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{MgSO}_4—\text{H}_2\text{O}$ с тем, чтобы выяснить влияние сульфата натрия на выделение борной кислоты в твердую фазу в процессе ее кристаллизации из маточных растворов. В литературе нам не удалось обнаружить данных по этой системе.

Четверная система $\text{H}_3\text{BO}_3—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{MgSO}_4—\text{H}_2\text{O}$ слагается из трехкомпонентных: $\text{H}_3\text{BO}_3—\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{BO}_3—\text{MgSO}_4—\text{H}_2\text{O}$

¹ Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5, вып. 4. С. 945—949. Соавтор Е. Г. Конобрицкий.

и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Наиболее полно изучены последние две системы [2—4] и менее полно первая [5], хотя для всех даны поллитеры взаимной растворимости.

При 60°C была изучена лишь система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [3], по двум другим для этой температуры данных не было.

Изотерма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (см. рис.) имеет две эвтонические точки с составом твердых фаз сульфат натрия + астраханит и шестиводный сульфат магния + астраханит. Растворимость Na_2SO_4 в насыщенных растворах MgSO_4 и MgSO_4 в насыщенных растворах Na_2SO_4 заметно уменьшается по сравнению с растворимостью в воде.

В настоящей статье приводятся данные по изучению тройных систем $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и четверной системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60°C . Продолжается изучение четверной системы при других температурах.

Экспериментальная часть

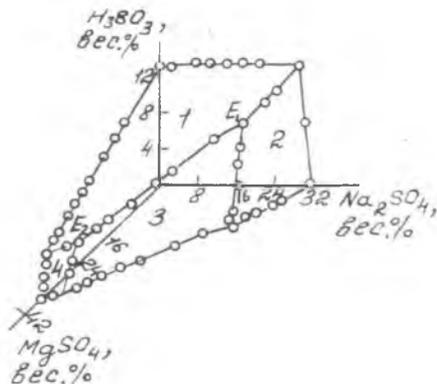
Перечисленные выше системы изучали изотермическим методом.

Исследования проводили в термостате, температура в котором поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ$. Пробы в герметически закрытых пробирках помещали в термостат и при непрерывном перемешивании выдерживали до наступления равновесия. Жидкая фаза отделялась на фильтрах Шотта. Твердую фазу тщательно отсасывали и исследовали под микроскопом, а для эвтонических точек проводили химический анализ.

В качестве реактивов были использованы химически чистые борная кислота, безводный сульфат натрия и семиводный сульфат магния.

Содержание борной кислоты определяли титрованием $0,1\text{N}$ раствором КОН в присутствии инвертированного сахара с индикатором фенолфталеином. Содержание сульфатов натрия и магния определяли весовым методом: первого — в виде сульфата бария, второго — в виде пиррофосфата магния.

Взаимная растворимость в системах выражена в весовых про-



Изотерма взаимной растворимости системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60°C :
1 — H_3BO_3 ; 2 — Na_2SO_4 ; 3 — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

центах, графически системы выполнены в прямоугольной системе координат [6—9].

Результаты исследования тройных систем приведены в табл. 1 и 2. Наши наблюдения показали, что в тройных системах равновесие устанавливается через 3—4 ч.

Таблица 1. Взаимная растворимость в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60°C

№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %		Твердая фаза	№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %		Твердая фаза
	H_3BO_3	Na_2SO_4			H_3BO_3	Na_2SO_4	
1	12,90	—	H_3BO_3	6	13,61	17,1	H_3BO_3
2	13,10	2,8	•	7	13,52	20,6	•
3	13,50	8,0	•	8*	13,58	29,1	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
4	13,63	10,6	•	9	6,68	30,4	Na_2SO_4
5	13,58	14,4	•	10	—	31,2	•

* Состав твердой фазы, вес. %: H_3BO_3 25,87; Na_2SO_4 65,32.

Из рисунка видно, что изотерма системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ состоит из двух ветвей, пересекающихся в двойной эвтонической точке (в твердой фазе борная кислота и сульфат натрия). С увеличением в растворе концентрации сульфата натрия растворимость борной кислоты возрастает с 12,90 до 13,58 %. Растворимость сульфата натрия несколько понижается при добавлении борной кислоты (с 31,2 до 29,13 %).

Изотерма системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (см. рис.) также пред-

Таблица 2. Взаимная растворимость в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60°C

№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %		Твердая фаза	№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %		Твердая фаза
	H_3BO_3	MgSO_4			H_3BO_3	MgSO_4	
11	10,71	10,28	H_3BO_3	18	5,43	30,00	H_3BO_3
12	9,78	13,80	•	19	4,84	31,52	•
13	9,04	16,43	•	20	4,31	34,03	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$
14	8,03	20,46	•	21*	—	—	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15	7,35	23,03	•	22	3,45	34,04	•
16	6,96	24,93	•	23	2,05	34,61	•
17	6,25	27,40	•	24	1,12	34,94	•
					—	35,24	•

* Состав твердой фазы, вес. %: H_3BO_3 14,82; MgSO_4 40,64.

ставлена двумя ветвями кристаллизации — борной кислоты и шестиводного сульфата магния. Эвтонической точке отвечает твердая фаза состава борная кислота + шестиводный сульфат магния. Растворимость борной кислоты сильно падает при добавлении сульфата магния (с 12,90 до 4,31 %). Растворимость сульфата магния уменьшается незначительно (с 35,24 до 34,03 %) с увеличением концентрации борной кислоты.

Таблица 3. Взаимная растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60 °С

№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %		Твердая фаза	№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %		Твердая фаза
	Na_2SO_4	MgSO_4			Na_2SO_4	MgSO_4	
25	28,0	5,04	Na_2SO_4	32	12,0	23,2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$
26	27,85	6,05	•	33	9,6	25,9	•
27	25,6	8,8	•	34	7,8	28,00	•
28	24,85	9,9	•	35*	6,0	30,45	•
29*	23,1	12,18	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36*	5,4	31,64	•
30	19,6	15,6	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$	37**	3,55	33,8	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
31	15,8	18,2	•	38	1,92	34,5	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Примечание. Состав в точках 29, 35, 36, 37 представлен нашими данными.

Состав твердой фазы, вес. %:

* Na_2SO_4 48,2; MgSO_4 20,84;

** Na_2SO_4 10,1; MgSO_4 41,51

Изотерма тройной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ получена в работе [3]. Она представляет собой три ветви кристаллизации (сульфата натрия, астраханита и шестиводного сульфата магния), пересекающихся в двух эвтонических точках. В системе наблюдается взаимодействие между компонентами с образованием двойной соли — астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Эвтоническая точка с составом твердой фазы сульфат натрия + астраханит авторами работы [3] не дается. При построении пространственной изотермы четверной системы мы вынуждены были определить эту эвтоническую точку и проверить другую. Проверенная точка (в твердой фазе шестиводный сульфат магния + астраханит) несколько отличается от представленной в [3].

Кроме этого, нами были определены еще две точки вблизи второй эвтонической на ветви кристаллизации астраханита. Таким образом, при построении изотермы системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$

в основу легли данные E. Archibald, W. Gale с описанными выше изменениями и дополнениями (табл. 3).

Данные по взаимной растворимости в четверной системе приводятся в табл. 4. Изотерма ее изображена на рисунке и представляет собой пространственную фигуру, ограниченную полями кристаллизации борной кислоты, сульфата натрия, астраханита и шестиводного сульфата магния. Наибольшую площадь занимает

Таблица 4. Взаимная растворимость в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60 °С

№ точки	Состав жидкой фазы, вес. %			Твердая фаза
	H_3BO_3	Na_2SO_4	MgSO_4	
39	11,65	26,7	3,60	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
40	11,27	26,0	5,20	»
41*	10,01	24,1	8,78	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
42	9,02	19,6	11,81	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
43	7,72	15,0	17,14	»
44	7,16	13,2	19,68	»
45	6,29	10,3	23,12	»
46	5,58	7,6	26,48	»
47	5,08	6,2	28,17	»
48**	4,37	4,1	30,59	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
49	4,36	2,1	31,46	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50	4,14	1,0	32,89	»
51	7,53	23,3	9,34	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
52	5,82	23,2	9,94	»
53	3,91	24,0	10,67	»
54	1,38	23,7	11,64	»
55	0,63	23,5	12,10	»
56	3,64	3,8	31,03	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
57	2,87	3,7	31,68	»
58	1,98	3,6	32,23	»
59	0,64	3,5	33,44	»

Состав твердой фазы, вес. %:

* H_3BO_3 18,18; Na_2SO_4 30,9; MgSO_4 21,01;

** H_3BO_3 9,42; Na_2SO_4 11,37; MgSO_4 34,38.

поле кристаллизации борной кислоты. За ним следуют поля астраханита и тенардита. Минимальную площадь имеет поле шестиводного сульфата магния. Взаимодействие между компонентами системы выражено лишь образованием астраханита.

По изотерме четверной системы легко можно проследить за изменением величины растворимости борной кислоты при прибавлении сульфата натрия.

В эвтонической точке системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ содержание борной кислоты составляет 4,31 % (сульфата магния 34,03 %). С появлением в растворе сульфата натрия растворимость ее почти не изменяется до момента появления в твердой фазе астраханита (точка E_2 , борной кислоты 4,37, сульфата магния 30,59, сульфата натрия 4,1 %). С дальнейшим повышением концентрации сульфата натрия растворимость борной кислоты начинает заметно возрастать и в эвтонической точке E_1 достигает 10,01 % (сульфата магния 8,78, сульфата натрия 24,1 %), причем процесс носит примерно линейный характер и составляет 0,28 % на каждый прибавленный процент сульфата натрия. С исчезновением в твердой фазе астраханита растворимость борной кислоты возрастает еще более и достигает своего максимума в эвтонической точке тройной системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$. На этом отрезке увеличение растворимости борной кислоты достигает 0,51 % на 1 % сульфата натрия.

Таким образом, при концентрации сульфата натрия в растворе свыше 4 % будет наблюдаться переход части борной кислоты в жидкую фазу.

По мере накопления в растворе сульфата натрия значительным изменениям подвергается и растворимость сульфата магния (см. табл. 3), причем большое влияние на такое изменение оказывает количество соли в твердой фазе. Если в процессе производственного цикла сульфат натрия не будет выводиться из кругооборота, он может по мере накопления изменить растворимость борной кислоты и сульфата магния в несколько раз.

Выводы

1. Изучены изотермы тройных систем $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60 °С.
2. Изучена изотерма четверной системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 60 °С, которая позволяет определить состав растворов, поступающих на кристаллизацию при температуре, близкой к начальной температуре кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин Л. Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М., 1950.
2. Бергман А. Г., Лужная Н. П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. М., 1951.
3. Archibald E. H., Gale W. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1924. V. 46. P. 1762.
4. Маноле-Бежан // Журн. прикл. хим. 1956. Т. 29. С. 1147.
5. Палкин А. П., Голощапов М. Е. / Тр. Воронеж. гос. ун-та. 1939. Т. 11. С. 17.
6. Соколовский А. А. Рабочие физико-химические диаграммы растворимости

трехкомпонентных систем // Сборник статей Всесоюз. заоч. политехн. ин-та. М., 1954. Вып. 7. С. 72.

7. Соколовский А. А. Рабочие физико-химические диаграммы растворимости простых четырехкомпонентных систем // Сборник статей Всесоюз. заоч. политехн. ин-та. М., 1955. Вып. 10. С. 44.

8. Грушвицкий В. Е. Физико-химический анализ в галургии. М., 1937.

9. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии солей. М., 1949.

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ

K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_3PO_4 — H_2O ПРИ 20 °С¹

При разложении полигалита фосфорной кислотой с последующей нейтрализацией растворов аммиаком образуется концентрированное азотно-фосфорно-калийное удобрение [1]. Для уточнения технологических факторов его получения и выяснения возможных взаимодействий между сульфатами, входящими в состав полигалита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), и фосфорной кислотой было начато исследование растворимости системы K_2SO_4 — $MgSO_4$ — $CaSO_4$ — H_3PO_4 — H_2O и входящих в нее соответствующих четверных. Тройные системы K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O , $MgSO_4$ — H_3PO_4 — H_2O и $CaSO_4$ — H_3PO_4 — H_2O изучены достаточно полно [2—6]. Система K_2SO_4 — H_3PO_4 — H_2O исследована при 25, 60 и 80 °С [7, 8], для четырехкомпонентных имеются данные только по системе K_2SO_4 — $CaSO_4$ — H_3PO_4 — H_2O при 80 °С [9].

В настоящей статье приводятся результаты исследования систем K_2SO_4 — H_3PO_4 — H_2O и K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_3PO_4 — H_2O изотермическим методом при 20 °С. Методика проведения опытов и анализ, а также отбора проб жидкой и твердой фаз описана нами ранее [3, 4].

Состав твердых фаз в системах устанавливали на основе совокупности ряда методов: графоаналитического («метод остатков» Шрейнемакера [12]), термографического и кристаллооптического.

Исходные сульфаты магния, калия и фосфорная кислота имели марку «х. ч.». Сульфаты калия и магния были дополнительно дважды перекристаллизованы из воды. Кристаллогидраты сульфата магния ($7H_2O$, $6H_2O$, $5H_2O$ и H_2O), шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) и гидросульфат — дигидрофосфат калия ($KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$) были синтезированы известными способами [10, 11].

Растворимость в четверной системе исследовали путем добавления к моновариантной точке той или иной тройной системы возрастающих количеств третьего компонента. Время установления равновесия определяли специальными опытами. Пробы отбирали

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1970. № 6. С. 1—8. Соавторы Р. С. Ержанова, В. И. Литвиненко, А. В. Экштелис.

через 5, 10, 15 и 24 ч. Равновесие на ветвях кристаллизации устанавливается через 10 ч, в инвариантных точках — через 24 ч.

Данные по растворимости тройной и четверной систем изображены на диаграммах в прямоугольных координатах. Для наглядного представления о величине, расположении полей и объемах кристаллизации твердых фаз строили также клинографическую проекцию.

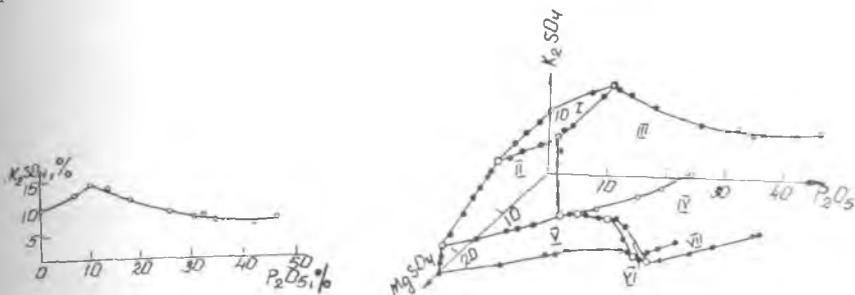


Рис. 1. Изотерма 20 °С системы $K_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$

Рис. 2. Изотерма 20 °С системы $K_2SO_4-MgSO_4-H_3PO_4-H_2O$. I — K_2SO_4 ; II — $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$; III — $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$; IV — $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$; V — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; VI — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$; VII — $MgSO_4 \cdot H_2O$

Результаты по растворимости тройной системы $K_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ приведены на рис. 1. В этой системе при 20 °С, как и при других температурах [7, 9], образуется новая твердая фаза — гидросульфат-дигидрофосфат калия. Изотерма растворимости состоит из двух ветвей: кристаллизации сульфата калия и гидросульфата-дигидрофосфата калия. Эвтоническая точка отвечает составу: 10,77 P_2O_5 и 15,03 % K_2SO_4 . Растворимость сульфата калия с повышением концентрации P_2O_5 в растворе возрастает вплоть до эвтонической точки, а гидросульфата-дигидрофосфата, наоборот, уменьшается.

На термограмме соли $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$ имеется только один эндотермический эффект при 208—210 °С, отвечающий плавлению соли. Данные анализа соли $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$ до и после плавления приводятся ниже, вес. %: до прокаливания: K_2O 34,39; SO_3 29,27; P_2O_5 27,74; H_2O 9,20; после нагревания при 240 °С: K_2O 36,33; SO_3 30,92; P_2O_5 30,41; H_2O 3,21.

Результаты по растворимости четырехкомпонентной системы $K_2SO_4-MgSO_4-H_3PO_4$ изображены на рис. 2 и 3. В этой системе в результате химического взаимодействия образуется новая соль, в которой, согласно методу остатков Шрейнемакера, соотношение $K_2SO_4 : MgSO_4 : P_2O_5$ равно 1 : 1 : 1. Химический анализ позволяет

ции фосфорной кислоты уменьшается, переходя сначала в полешестиводного, а затем одноводного сульфата магния.

В системе имеется 5 инвариантных точек. Точка I, соответствующая кристаллизации $K_2SO_4 + KHSO_4 \cdot KH_2PO_4 + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, получена путем добавления возрастающих количеств сульфата магния и фосфорной кислоты к растворам, отвечающим моновариантным точкам тройных систем $K_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ и

Таблица 5. Потери при прокаливании и содержании SO_3 в зависимости от температуры

Температура, °C	Потери при прокаливании, вес. % к исходному	Содержание SO_3	
		вес. %	% к исходному
20	0,00	32,00	100,0
100	1,50	32,48	100,0
150	9,41	35,32	100,0
200	17,50	30,24	78,0
250	20,32	28,92	72,0
300	21,63	30,55	74,81
350	22,91	24,41	58,81
400	23,83	26,57	63,25
450	24,88	20,31	47,65
500	25,66	17,85	41,47
600	31,23	14,54	31,25
700	38,82	9,51	18,18
750	41,36	4,57	8,37
800	42,46	4,23	7,59

$K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$, по линиям совместной кристаллизации $K_2SO_4 + KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$ и $K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Инвариантная точка 2, соответствующая кристаллизации $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O + KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$, получена добавлением фосфорной кислоты к растворам, отвечающим составу инвариантной точки I по линиям кристаллизации $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + KHSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Наряду с инвариантными точками 4 и 5 эти точки были получены и при добавлении K_2SO_4 к эвтоническим точкам системы $MgSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$. Приведены средние (из 4—6 анализов) значения инвариантных точек совместного существования трех твердых фаз.

Проекция изотермы 20 °C (см. рис. 3) четырехкомпонентной системы $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ представлена следующими линиями кристаллизации сульфата калия и шенита; В, I — сульфата калия и гидросульфата-дигидрофосфата калия; 1, 2 — шенита и

гидросульфата-дигидрофосфата калия; С, 2 — шенита и эпсомита; 2, 3 — эпсомита и гидросульфата-дигидрофосфата калия; 3, D — гидросульфата-дигидрофосфата калия и соли $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$; 4, E — эпсомита и сакиита; 4, 5 — сакиита и $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$; 5, F — кизерита и $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$; 5, K — сакиита и кизерита.

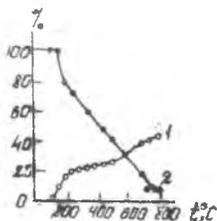


Рис. 5. Кривые потери веса (1), SO_3 (2) при прокаливании соли $K_2SO_4 \times MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$ (% к исх.)

та. Самые большие поля кристаллизации имеют сульфат калия и гидросульфат-дигидрофосфат калия. Далее по величине идут поля кристаллизации шенита, эпсомита, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$ и очень маленькие поля сакиита и кизерита.

Выводы

1. Изучена растворимость системы $K_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ при $20^\circ C$. В системе имеет место химическое взаимодействие с образованием соли состава $KHSO_4 \cdot KN_2PO_4$. Изотерма этой системы состоит из двух ветвей кристаллизации: сульфата калия и гидросульфата-дигидрофосфата калия.

2. Исследована растворимость в системе $K_2SO_4-MgSO_4-H_3PO_4-H_2O$ при $20^\circ C$. Для системы свойственно химическое взаимодействие с образованием соли состава $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \times 2H_3PO_4$. Система имеет 5 инвариантных точек, соответствующих кристаллизации солей K_2SO_4 , $MgSO_4 \cdot nH_2O$, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4 \cdot KN_2PO_4$, образующихся в тройных системах, и новой соли $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_3PO_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвиненко В. И., Экштелис А. В., Бектуров А. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1965. № 3. С. 3.
2. Справочник по растворимости солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1954. Т. 1. С. 364.
3. Литвиненко В. И., Ержанова Р. С., Бектуров А. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1968. № 4. С. 1.
4. Бектуров А. Б., Ержанова Р. С., Литвиненко В. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1968. № 1. С. 1.
5. Таперова А. А. // Журн. прикл. хим. 1940. Т. 13. № 5. С. 643.

6. *Dahlgren Sven-Eric*. // *J. Agris and Food Chem.* 1960. V. 8, N 5. P. 411—412.
7. *Ламп В. Н., Чепелевецкий М. Л.* // Труды НИУИФа. 1963. Т. 9.
8. *Беремжанов Б. А., Нурахметов Н. Н.* // Химия и химическая технология: статей аспирантов и соискателей. Алма-Ата, 1966. Т. 5. С. 136.
9. *Ламп В. Н., Чепелевецкий М. Л.* // Журн. прикл. хим. 1963. Т. 36, № 12. С. 2650.
10. *Наймушина Р. Ф.* // Труды Ин-та хим. наук АН КазССР. 1964. Т. 10. С. 168.
11. *Рассонская И. С.* // Журн. неорг. хим. 1956. Т. 1. С. 1286.
12. *Schreinemakers F.* // *Z. phys. Chem.* 1893. Bd. 11. S. 81.

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ АМОНИЯ — ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА — ВОДА ПРИ 20, 40, 60 и 80 °С¹

В связи с разработкой технологии получения сложных удобрений, содержащих одновременно азот, калий и фосфор, необходимо изучение растворимости и определение условий кристаллизации солей в системе K_2SO_4 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_3PO_4 — H_2O . Эта четверная система состоит из трех водных тройных: K_2SO_4 — H_3PO_4 — H_2O , $(NH_4)_2SO_4$ — K_2SO_4 — H_2O и $(NH_4)_2SO_4$ — H_3PO_4 — H_2O . Первые две изучены и описаны в литературе достаточно полно.

Система сульфат аммония — фосфорная кислота — вода исследована рядом авторов при 25, 50 и 70 °С [1—4]. Изотермы растворимости при этих температурах имеют две ветви кристаллизации: сульфата аммония и гидросульфата-дигидрофосфата аммония ($NH_4HSO_4 \cdot NH_4H_2PO_4$).

Целью данной работы является изучение растворимости в системе $(NH_4)_2SO_4$ — H_3PO_4 — H_2O при 20, 40, 60 и 80 °С. При 20 и 80 °С ее определяли изотермическим методом, а для 40 и 60 °С был применен метод расчета, основанный на свойствах прямой и плоскости [5]. Для подтверждения правильности выбранного метода расчет был сделан для изотермы 20 °С системы сульфат аммония — фосфорная кислота — вода.

Для опытов были взяты сульфат аммония и фосфорная кислота марки «х.ч.». Растворимость системы изучали в термостатированных стеклянных сосудах. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Равновесие в системе устанавливалось через 4—5 ч. Жидкую фазу от твердой отделяли фильтрованием через термостатированную воронку с пористой пластиной под давлением.

Жидкую и твердую фазы анализировали на содержание SO_3 и P_2O_5 весовыми методами. Содержание SO_3 пересчитывалось на

¹ *Вестник АН КазССР.* 1979. № 1. С. 33—37. Соавторы В. И. Литвиненко, З. К. Каипова.

сульфат аммония. Кроме химического анализа для определения состава твердой фазы применяли спектроскопический и рентгенофазовый методы. Инфракрасные спектры записывали на спектрофотометре UR-10. Рентгенограммы твердых фаз снимали на дифрактометре «Дрон-0,5» с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20 и 80 °С была изучена в широком интервале концентраций фосфорной кислоты (от 0 до 47 % P_2O_5). Исследовали растворимость сульфата и гидросульфата аммония.

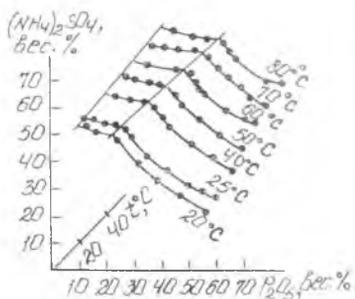
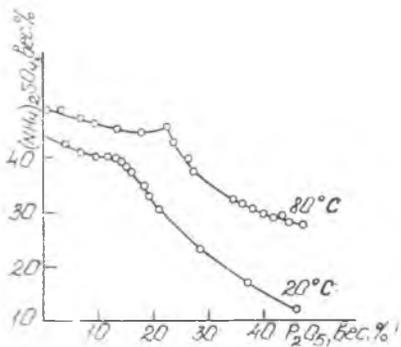


Рис. 1. Изотермы растворимости (20 и 80 °С) системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Рис. 2. Политерма системы сульфат аммония — фосфорная кислота — вода: изотермы 20 и 80 °С — экспериментальные данные; 25 и 70 °С — данные S. Uno [4]; 50 °С — данные Ю. С. Мищенко [3]; 40 и 60 °С — расчетные величины

Как при 20, так и при 80 °С происходит химическое взаимодействие с образованием новой соли — гидросульфата-дигидрофосфата аммония. Изотермы имеют две ветви кристаллизации — сульфата и гидросульфата-дигидрофосфата аммония. Эвтоническая точка при 20 °С соответствует составу: 13,34 % P_2O_5 и 39,37 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а при 80 °С — соответственно 22,23 и 45,01 %. Повышение концентрации фосфорной кислоты уменьшает растворимость как сульфата, так и гидросульфата-дигидрофосфата аммония (в пересчете на сульфат аммония). Увеличение температуры от 20 до 80 °С приводит к повышению их растворимости и расширению поля кристаллизации сульфата аммония (рис. 1).

Растворимости в исследуемой системе при температурах 20, 40 и 60 °С были рассчитаны как координаты точек $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$ пересечения прямой с плоскостями известных температур [5]. Расчетные формулы имеют вид

$$\bar{X} = \dots D,$$

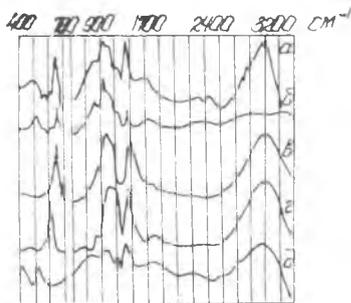
$$\bar{Y} = Y_1 - (X_1 + D) \frac{(Y_2 - Y_1)}{(X_2 - X_1)}, \quad (1)$$

$$\bar{Z} = Z_1 - (X_1 + D) \frac{(Z_2 - Z_1)}{(X_2 - X_1)},$$

где X — ось температуры; Y — ось концентрации P_2O_5 ; Z — ось концентрации сульфата аммония; D — величина искомой температуры;

Расчет был применен для вычисления изотермы $20^\circ C$ системы сульфат аммония — фосфорная кислота — вода. Данные вычислений показывают, что рассчитанные величины близки к экспериментальным данным.

Рис. 3. ИК-спектры соединений и твердых фаз в системе при 20 и $80^\circ C$:
 a — $NH_4HSO_4 \cdot NH_4H_2PO_4$; b — $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$; c — $(NH_4)_2SO_4$; d — NH_4HSO_4 ; e — $NH_4H_2PO_4$



Идентичность экспериментальных и вычисленных величин подтвердилась и статистическими характеристиками: остаточной дисперсией D , равной разности сумм квадратов отклонений эмпирической и теоретической функций, коэффициентом адекватности F , а также коэффициентом детерминации R . Эти характеристики сведены ниже:

Компоненты	D	F	R
P_2O_5	$0,92 \cdot 10^1$	1,07	0,93
$(NH_4)_2SO_4$	$3,85 \cdot 10^2$	1,07	0,93

При получении этих характеристик была использована программа [6], просчитанная на ЭВМ типа «Мир». Вычисления показывают, что остаточная дисперсия для исследуемой системы достаточно мала, а коэффициент адекватности практически равен единице, на что указывает и параметр тесноты связи R , равный 0,93. Приведенная статистическая обработка показывает практическую применимость расчетных формул (1) и для других изотерм системы.

Аналогично были вычислены координаты точек для температур 40 и $60^\circ C$. Политерма системы сульфат аммония — фосфорная

кислота — вода, построенная на основании экспериментальных (литературных и наших) результатов и данных, полученных по предлагаемому расчету, приведена на рис. 2. Как видно, эвтонические точки изотерм 40 и 60 °С хорошо укладываются на линии совместной кристаллизации сульфата и гидросульфата-дигидрофосфата аммония. Политерма состоит из полей кристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Поле гидросульфата-дигидрофосфата аммония неограниченно со стороны фосфорной кислоты. С повышением температуры увеличивается поле кристаллизации сульфата аммония и эвтонические точки сдвигаются в более кислую область. Так, при 20 °С эвтонической точке отвечает концентрация фосфорной кислоты 13,34 % P_2O_5 , а при 80 °С — 22,23 % P_2O_5 .

Для идентификации твердых фаз были записаны инфракрасные спектры (рис. 3). В инфракрасных спектрах поглощения гидросульфата-дигидрофосфата аммония имеются характеристические частоты колебаний NH_4^+ -ионов 1400, 3145 см^{-1} [7]. Как и в спектрах бисульфата аммония, происходит расщепление полосы поглощения 1110 см^{-1} , характерное для HSO_4^- -ионов.

При сравнении спектров поглощения гидросульфата-дигидрофосфатов калия и аммония видно, что обе соли имеют одинаковые характеристические частоты колебаний: 475—495, 547, 603, 625, 975, 1010, 1120—1200, 1720 см^{-1} , что свидетельствует об образовании сложного иона ($\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$).

Для установления состава твердых фаз были записаны рентгенограммы. Значения интенсивностей и межплоскостных расстояний солей аммония и гидросульфата-дигидрофосфата аммония приведены ниже.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [8]		NH_4HSO_4 [8]		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [8]		$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
d_α	1/ I_0	d_α	1/ I_0	d_α	1/ I_0	d_α	1/ I_0
4,39	63	4,75	100	5,32	100	3,75	100
4,33	100	3,90	83	3,75	64	3,36	31
3,89	35	3,69	100	3,075	89	3,29	17
3,14	30	2,61	100	3,065	75	3,23	16
3,055	54						

Сравнение дифракционных максимумов гидросульфата-дигидрофосфата аммония с солями аммония показывает, что он является индивидуальным соединением, а не смесью солей.

Выводы

1. Изучена растворимость в системе сульфат аммония — фосфорная кислота — вода при 20 и 80 °С. Установлено, что сульфат

аммония взаимодействует с фосфорной кислотой с образованием соли состава $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

2. Показана возможность применения уравнений плоскости и прямой для расчета координат точек тройной системы сульфат аммония — фосфорная кислота — вода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфович С. И., Берлин Л. Е., Манцев Б. М. // Журн. прикл. хим. 1932. Т. 5. С. 97.
2. Берлин Л. Е., Манцев Б. М. // Журн. прикл. хим. 1933. Т. 6, вып. 3. С. 385.
3. Мищенко Ю. С., Чепелевецкий М. Л. // Тр. НИУИФ. Аспирантские работы. М., 1965. Вып. 208.
4. Уло С. // J. Soc. Chem. Ind. Japan. 1940. V. 43. P. 399—402.
5. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М., 1962. С. 225.
6. Алгоритмы и программы статистической обработки наблюдений в почвоведении на ЭЦВМ «Мир» и «Минск». М.; Л., 1973. С. 88—91.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. С. 151.
8. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М., 1961. С. 444—446.

РАСТВОРИМОСТЬ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 80°C ¹

В последнее время внимание исследователей привлекает разработка технологических схем получения концентрированных сложных удобрений, спрос на которые с каждым годом растет. Перспективным сырьем для их производства считают залежи полигалитовых руд, которые наряду с полигалитом ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) содержат хлориды натрия и калия [1].

При комплексной переработке полигалитовых и фосфоритных руд серной кислотой на сложные удобрения и различные соли необходимо знать взаимную растворимость в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, которая включает четыре четырехкомпонентные системы.

В статье приведены результаты изучения растворимости в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 80°C . Входящие в нее тройные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при $20, 40$ и 80°C , $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 80°C , а также растворимость в четверной системе при 20° описаны в работах [2—5].

В первой системе имеет место химическое взаимодействие с об-

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1981. № 1. С. 1—6. Соавторы В. С. Горинская, В. И. Литвиненко.

разованием кислой соли — гидросульфата-дигидрофосфата натрия — $\text{Na}_2(\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$. Во второй образуются двойные соли — вантгофтит ($3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$) и левеит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), а сульфат магния кристаллизуется в виде одноводного кристаллогидрата — кизерита.

Третья система — $\text{MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ — описана в работе [6]. В ней при 80°C кристаллизуется одноводный сульфат магния и существует также метастабильный шестиводный сульфат магния в области низкой концентрации фосфорной кислоты (до 9 % P_2O_5).

В четверной системе при 20°C определено шесть неинвариантных точек совместной кристаллизации трех солей: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2(\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2(\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$ и ограничены поля кристаллизации Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (астраханит), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2(\text{HSO}_4 \times \text{H}_2\text{PO}_4)$.

Метод изучения растворимости — изотермический. Время установления равновесия на ветвях кристаллизации и в неинвариантных точках — 6—10 ч.

Сульфат натрия и фосфорная кислота — реактивные марки «х. ч.», сульфат магния семиводный перекристаллизовывали из реактивного марки «ч. д. а.». Другие соли, кристаллизующиеся в системе (левеит, вантгофтит, гидросульфат-дигидрофосфат натрия), получали по методикам [2, 7].

Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание Na_2O , MgO , P_2O_5 [4]. Для идентификации твердых фаз использовали кристаллооптический и рентгенофазовый методы анализа.

Данные по растворимости в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 80°C отражены на рис. 1 в прямоугольной системе координат. Для неинвариантных точек дан средний состав из двух-трех определений. При добавлении фосфорной кислоты к эвтонической точке А ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$) тройной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ содержание в растворе сульфата натрия и магния снижается соответственно от 23 до 19,57 % и от 13,72 до 10,06 % в неинвариантной точке 1 четверной системы, где в твердой фазе появляется левеит, а содержание P_2O_5 в растворе составляет 19,97 %.

На ветви совместной кристаллизации вантгоффита и левеита (В, 1) с увеличением концентрации фосфорной кислоты до 19,97 % P_2O_5 концентрация сульфата натрия в растворе изменяется от 21,94 до 19,57 %, а сульфата магния — от 13,9 до 10,06 %. В твердой фазе исчезает вантгофтит и начинается новая ветвь кристал-

лизации тенардита и левеита. При дальнейшем добавлении фосфорной кислоты она достигает эвтонической точки 2 (37,37 % P_2O_5 , 15,91 Na_2SO_4 и 6,16 $MgSO_4$), в которой начинается образование кислой соли — гидросульфата-дигидрофосфата натрия. Эта инвариантная точка получена также исходя из эвтонической точки Д ($Na_2SO_4 + Na_2(HSO_4 \cdot H_2PO_4)$) тройной системы $Na_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ путем добавления сульфата магния. При этом концентрация P_2O_5 практически не изменяется (35,90—37,37 %).

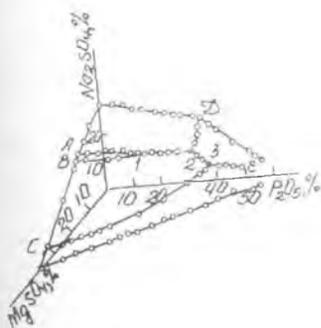


Рис. 1. Изотерма 80 °С системы $Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$

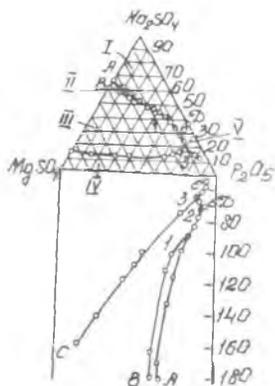


Рис. 2. Клинографическая проекция системы $Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ при 80 °С: I — Na_2SO_4 ; II — $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$; III — $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2,5H_2O$; IV — $MgSO_4 \cdot H_2O$; V — $Na_2(HSO_4 \cdot H_2PO_4)$

При дальнейшем увеличении концентрации фосфорной кислоты определены границы раздела полей кристаллизации левеита и кислой соли — 2, 3 и кизарита с кислой солью — 3, Е. Инвариантная точка 3, соответствующая кристаллизации левеита, кизерита и кислой соли, имеет состав: 42,10 % P_2O_5 , 11,11 Na_2SO_4 и 7,98 % $MgSO_4$. Добавление фосфорной кислоты к эвтонической точке С ($MgSO_4 \cdot H_2O + Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2,5H_2O$) до 42,10 % P_2O_5 в растворе уменьшает содержание $MgSO_4$ от 33,5 до 7,98 % и увеличивает Na_2SO_4 — от 4,85 до 11,11 % в инвариантной точке 3.

На рис. 2 приведена клинографическая проекция системы на плоскость $Na_2SO_4 - MgSO_4 - P_2O_5$, для построения которой все компоненты пересчитаны в граммах на 100 г сухих солей. Эта проекция дает представление о величине и расположении полей кристаллизации солей. Нижняя часть рисунка представляет собой водную проекцию на сторону $MgSO_4 - P_2O_5$.

Наибольшую площадь занимает поле левеита и тенардита, да-

лее идут кизерит, кислая соль, поле вантгоффита занимает незначительную площадь.

Влияние четвертого компонента на растворимость в тройных системах можно проследить на ортогональных проекциях четверной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 3) на три координатные плоскости: I ($\text{MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$); II ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—P}_2\text{O}_5$); III ($\text{MgSO}_4\text{—P}_2\text{O}_5$).

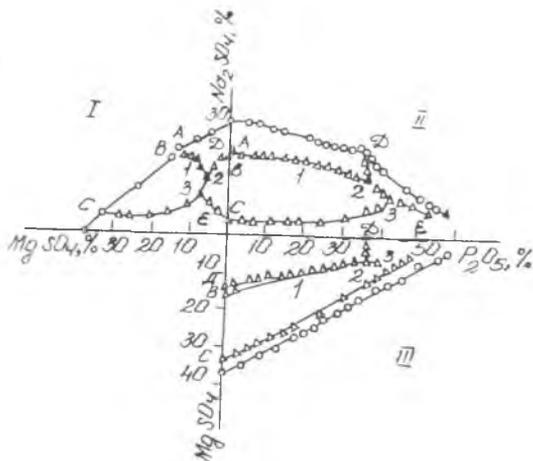


Рис. 3. Ортогональные проекции системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 80°C

Проекция на плоскость I показывает, что введение фосфорной кислоты в водный раствор сульфатов натрия и магния понижает их взаимную растворимость в воде, поскольку изотерма четверной системы расположена ниже тройной. Количество эвтонических точек в четверной системе по сравнению с их количеством в тройной $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ не изменяется и равно 3. Ортогональные проекции изотермы четверной системы на плоскостях II и III также расположены ниже соответствующих тройных, т. е. растворимость сульфата натрия в фосфорной кислоте, насыщенной сульфатом магния, так же, как и растворимость сульфата магния в фосфорной кислоте, насыщенной сульфатом натрия, ниже, чем этих сульфатов в фосфорной кислоте. При сравнении изотерм четверной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 80 и 20°C необходимо отметить, что в системе при этих температурах нет ни одной однотипной невариантной точки.

Кроме $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который при повышении температуры исчезает в четверной системе гораздо раньше других солей, при 80°C нет также астраханита, а появляются двойные соли — левеит и вантгоффит.

Кристаллогидраты сульфата магния с семью и шестью молекулами воды уступают место сульфату магния одноводному, поле которого по сравнению с полем при 20 °С увеличивается. Поле кристаллизации гидросульфата-дигидрофосфата натрия при 80 °С занимает меньшую площадь, чем при 20 °С.

Выводы

1. Изучена растворимость в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 80 °С. В системе происходит химическое взаимодействие с образованием гидросульфата-дигидрофосфата натрия, вантгоффита и левеита.

2. Определены три инвариантные точки совместной кристаллизации трех солей: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2(\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4)$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2(\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4) + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева Н. К., Антонова Н. В. Получение бесхлорных калийных удобрений из полигалитов. Деп. № 2467/78, 1980.
2. Бектуров А. Б., Горинская В. С., Литвиненко В. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1976. № 3. С. 1.
3. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И., Горинская В. С. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1.
4. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И., Горинская В. С. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979, № 6. С. 1.
5. Archibald E., Gale W. // J. A. Chem. Soc. 1924. V. 46. P. 1762.
6. Бектуров А. Б., Ержанова Р. С., Литвиненко В. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1968. № 1. С. 1.
7. Blasdai W., Robson H. // J. Chem. Soc. 1928. V. 50. P. 35.

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ
С ГАЗООБРАЗНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ
В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ НАТРИЯ И МАГНИЯ¹**

В литературе имеется много работ и патентов, посвященных исследованию процессов восстановления фосфатов различными формами твердого углерода.

Наиболее изученной реакцией является взаимодействие трикальцийфосфата с углеродом в присутствии кремнезема при температуре, достигающей 1500 °С. Однако некоторыми исследователями изучалась возможность применения для этой цели и газообразных восстановителей: водорода, окиси углерода и природного газа.

Данные о взаимодействии трикальцийфосфата с водородом и окисью углерода привели А. Lassier [1], R. Nielsen [2], W. Jansen [3], А. Любан [4] и др. Они определили, что восстановление водородом начинается при 1100 °С, для окиси углерода данные их расходятся.

С. Padovanic, А. Nardella [5] в 1931 г. провели опыты по восстановлению фосфорита с добавкой кремнезема природным газом, содержащим около 80 % метана. При этом указана следующая схема реакции: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{CH}_4 = 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO} + 10\text{H}_2$. В результате этих опытов при температуре 1200 °С было достигнуто восстановление до 98,8 %.

Восстановительную способность водорода, окиси углерода, метана и твердого углерода на фосфатно-кремниевых шихтах изучал Н. Н. Постников [6]. Он сообщает, что восстановление окисью углерода начинается при температуре не ниже 1300 °С, а метан и водород обладают примерно одинаковой восстановительной способностью, так как с фосфатом реагируют продукты термического распада метана. Твердый углерод по сравнению с газообразными восстановителями более активен.

¹ В кн.: *Химия и технология минеральных удобрений и природных солей*. Алма-Ата, 1964. С. 94—99. Соавторы В. В. Тихонов, В. К. Эсик.

В литературе имеется также ряд работ, посвященных изучению положительного влияния добавок солей щелочных металлов на восстановление фосфатов углеродом. Так, R. Jones, W. Ross, A. Mehring [7] с целью понижения температуры плавления фосфоритов и достижения более эффективного восстановления предложили замену фосфорита, кокса и сланцев в различных соотношениях, нагревалась в печи до 1300 °С. При оптимальном соотношении компонентов показано, что в течение часа возгонка фосфора достигает 96 %.

Влияние солей натрия на возгонку фосфора из апатитов изучали Н. Н. Постников и Ю. М. Рабинович [8]. Н. Е. Пестов и А. Е. Сдобнов [9], применяя в качестве добавок поваренную соль, сульфат натрия и соду, установили, что присутствие их в составе шихты положительно влияет на процесс восстановления как при низких температурах опыта, так и при более высоких. При этом добавки щелочных солей эффективны только в случае достаточной кислотности шихты, т. е. содержания в последней кремнезема. Оптимальное количество двуокиси кремния при введении солей натрия составляет 2—4 моля SiO_2 на 1 моль трикальцийфосфата.

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные по изучению влияния температуры и продолжительности процесса на восстановление природных фосфатов газообразными восстановителями с добавкой солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Для получения в реакционной зоне синтез-газа, содержащего водород и окись углерода, являющихся восстановителем, применяли метан и смесь его с кислородом в объемном соотношении 2 : 1. Опыты проводили в электрической трубчатой печи, обогреваемой карборундовыми стержнями. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой и автоматически регулировали электронным потенциометром ЭПД-12. Термопару помещали в середину зоны максимального нагрева с внешней стороны реакционной трубки. Для отсчета количества пропущенного газа устанавливали реометры. По пути следования в печь газ проходил через осушительные склянки с серной кислотой и хлористым кальцием. 1 г шихты насыпали в графитовые лодочки, которые помещали в разогретую до установленной температуры печь. При этом имелось в виду, что графит обладает наименьшей восстановительной способностью по сравнению с другими формами углерода и не оказывает существенного влияния на процесс взаимодействия шихты с газообразными продуктами. Кроме того, расплавленная шихта не смачивает графит, а собирается в виде шарообразной капли, что обеспечивает минимальный контакт плава с поверхностью лодочки и облегчает его извлечение. Газ-восстановитель по фарфоровому капилляру поступал в реакционную трубку непосредственно над поверхностью

шихты. Подача газа через капилляр обеспечивала его большую линейную скорость, в результате чего предотвращалось термическое разложение метана до образования сажи в зонах более низких температур.

Отходящие из печи газы для улавливания фосфора пропускали через склянку с водой, U-образную трубку со стеклянной ватой и, наконец, через поглотительную склянку с раствором углекислого калия. Перед опытами для удаления воздуха в реакционную трубку вводили азот или аргон. Этим же газом вся система продувалась и по окончании опытов. Коэффициент восстановления фосфора определяли на основании результатов анализа исходной шихты и шлаков по содержанию в них P_2O_5 и CaO . Расчет производили по формуле

$$K = 100 - \frac{A \cdot 100}{B},$$

где $A = P_2O_5/CaO$ в шлаке и $B = P_2O_5/CaO$ в шихте.

В наших опытах сырьем служил образец фосфорита Каратау состава, %: P_2O_5 25,85; CaO 40,54; MgO 2,63; R_2O_3 1,95; F 2,85. Нерастворимый остаток 17,06 %, потери при прокаливании 7,06; H_2O 0,58 %. В качестве добавок применяли чистые безводные MgO , Na_2CO_3 и SiO_2 .

В первой серии опытов изучали влияние температуры и продолжительности процесса восстановления шихты, содержащей только фосфорит и кремнезем в весовом соотношении $SiO_2/CaO = 1,1$. Восстановление проводили метаном и метано-кислородной смесью с постоянным расходом газов, равным 3 л/ч при скорости их около 1 м/с. Продолжительность опытов изменялась от 30 до 120 мин. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно, восстановление метаном находится в прямой зависимости от температуры и продолжительности взаимодействия компонентов. При изменении температуры от 1300 до 1400 °С за 30 мин степень восстановления непрерывно возрастает с 19,1 до 53,8 %, а с увеличением продолжительности до 2 ч она соответственно достигает 74 и 98,8 %.

Процесс восстановления метано-кислородной смесью идет значительно хуже и также зависит от температуры. За 60 мин при 1400 °С коэффициент восстановления не превышает 41,3 %.

Из сравнения полученных результатов следует, что взаимодействие фосфорита с синтез-газом начинается только при 1300 °С, в то время как метан в тех же условиях имеет значительно большую активность. Однако нельзя считать, что в данном случае он участвует в реакции полностью как газообразный восстановитель. В процессе его термического распада в реакционной зоне отлагается большое количество элементарного углерода, который глав-

шим образом и взаимодействует с фосфатом. При этом отходящие после реакции газы сильно загрязнялись сажей. С данным составом шихты при указанных температурах получались шлаки в виде твердых или частично оплавленных спеков.

С целью изучения условий взаимодействия фосфатов с газобразными восстановителями, а также во избежание явления сажеобразования в дальнейшем все опыты проводили с применением метан-кислородной смеси.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности на восстановление природного фосфата метаном и метано-кислородной смесью (шихта: фосфорит — двуокись кремния, расход газа 3 л/ч)

№ опыта	Температура, °С	Продолжительность, мин	Содержание P_2O_5 в шлаке, %	Коэффициент восстановления
Метан				
1	1300	30	15,46	19,1
2	1350	30	12,28	35,8
3	1400	30	8,83	53,8
4	1300	60	9,39	50,9
5	1350	60	7,02	63,8
6	1400	60	6,30	67,1
7	1300	120	4,97	74,0
8	1350	120	1,62	91,5
9	1400	120	0,22	98,8
Метано-кислородная смесь				
10	1300	30	18,40	3,7
11	1350	30	15,69	17,9
12	1400	30	12,49	34,7
13	1300	60	18,04	5,6
14	1350	60	14,20	25,7
15	1400	60	11,22	41,3

Для понижения температуры плавления шихты в ее состав вводили окись магния и карбонат натрия в количестве, ранее установленном при сплавлении фосфатов Каратау с астраханитом ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) для получения плавящихся магниезальных фосфатов [10]. Соотношение SiO_2/CaO в шихте оставалось также равным 1,1, и она содержала, %: фосфорит 57,2; SiO_2 17,5; MgO 18,3; Na_2CO_3 7,0.

Температура плавления, установленная по методу истечения капли расплава, равнялась 1245 °С, в то время как без добавок — 1465 °С.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены данные восстановления природ-

ного фосфата при 1350 и 1400 °С. Из таблицы следует, что восстановление шихты с более низкой температурой плавления метано-кислородной смесью протекает достаточно интенсивно по сравнению с результатами аналогичных опытов без применения добавок (см. табл. 1).

На рис. 2 кривые зависимости коэффициента восстановления фосфата от времени указывают, что основное влияние на процесс взаимодействия шихты с восстановителями оказывает температу-

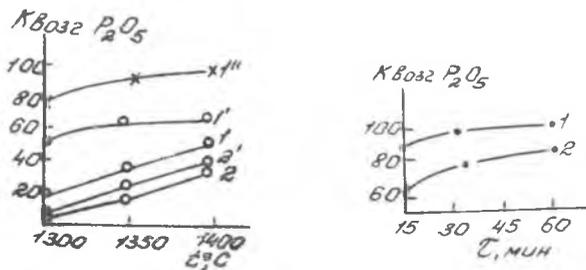


Рис. 1. Влияние температуры на восстановление фосфатно-кремневой шихты (метанол: 1 — 30; 1' — 60; 1'' — 120 мин; метан+кислородной смесью: 2 — 30; 2' — 60 мин)

Рис. 2. Влияние продолжительности опыта на восстановление фосфорита с добавками Na_2CO_3 и MgO : 1 — 1400; 2 — 1350 °С. Температура плавления шихты 1245 °С

ра. Так, если при 1350 °С в течение одного часа восстанавливается 80,6 % фосфора, то при 1400 °С реакция в основном протекает уже за первые 15 мин, где $K=88,2\%$. Увеличение продолжительности опытов от 30 до 60 мин при постоянных температурах на степень восстановления влияния не оказывает.

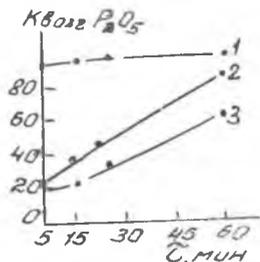


Рис. 3. Влияние продолжительности опыта на восстановление фосфорита с добавками Na_2CO_3 и MgO : 1 — 1350; 2 — 1300; 3 — 1250 °С. Температура плавления шихты 1210 °С

Далее опыты проводили с шихтой, температура плавления которой была еще более низкой — 1210 °С. Содержание MgO в ней составляло 7,0, а Na_2CO_3 — 18,3 % при соотношении $SiO_2/CaO = 1,1$.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены данные зависимости коэффициента восстановления от продолжительности опытов при 1250—1350 °С. Как видно, при более низких температурах скорость реакции непрерывно растет и определяется временем выдерживания плава в печи. Однако с повышением температуры до 1350 °С насту-

Таблица 2. Влияние температуры и продолжительности на восстановление природного фосфата метано-кислородной смесью (шихта, %: фосфорит 57,2, SiO₂ 17,5, MgO 18,3, Na₂CO₃ 7; расход газа 3 л/ч)

№ опыта	Температура, °С	Продолжительность, мин	Содержание P ₂ O ₅ в шлаке, %	Коэффициент восстановления
16	1350	15	6,70	59,5
17	1350	30	3,34	79,8
18	1350	60	3,21	80,6
19	1400	15	1,96	88,2
20	1400	30	0,13	99,3
21	1400	60	0,13	99,2

пает резкий скачок и изменение продолжительности практически не сказывается на процессе восстановления. При этой температуре уже в течение 5 мин коэффициент достигает 95 %. В опытах, начиная с 1300 °С, получались прозрачные стекловидные шлаки.

Таблица 3. Влияние температуры и продолжительности на восстановление природного фосфата метано-кислородной смесью (шихта, %: фосфорит 57,2, SiO₂ 17,5, MgO 7,0, Na₂CO₃ 18,3; расход газа 3 л/ч)

№ опыта	Температура, °С	Продолжительность, мин	Содержание P ₂ O ₅ в шлаке, %	Коэффициент восстановления
22	1250	5	14,49	21,3
23	1250	15	14,22	23,7
24	1250	30	12,70	37,7
25	1250	60	7,45	64,6
26	1300	5	15,20	20,2
27	1300	15	12,57	38,6
28	1300	30	10,72	49,3
29	1300	60	5,43	80,6
30	1350	5	1,22	95,0
31	1350	15	0,91	96,1
32	1350	30	0,79	96,5
33	1350	60	0,05	99,8

Из сопоставления приведенных экспериментальных данных следует, что положительное влияние добавок соединений натрия и магния в процессе восстановления природных фосфатов становится совершенно очевидным. Реакция взаимодействия расплавов с метано-кислородной смесью протекает в очень короткие промежутки времени и при более низких температурах в сравнении с шихтой без указанных добавок.

Изложенный материал позволяет наметить пути дальнейших исследований в направлении уменьшения количества добавок, а также испытания других более доступных соединений щелочных и щелочноземельных металлов, способствующих понижению температуры процесса.

Выводы

1. Степень восстановления фосфатной шихты без добавок растет с увеличением температуры и продолжительности опытов; при 1400 °С за 2 ч она достигает 98,8 %.

2. Взаимодействие фосфорита с метано-кислородной смесью в присутствии только кремнезема начинается при 1300 °С и протекает со значительно меньшей скоростью.

3. Добавка в шихту окиси магния и карбоната натрия снижает температуру ее плавления и оказывает положительное влияние на восстановление фосфата метано-кислородной смесью. При температуре 1350 °С в течение 5 мин коэффициент восстановления составляет 95 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lassier A.* // Origin. Comm. 8, Internat. Congr. appliq. chem. 1912. V. 11. P. 175.
2. *Nielsen R.* // Ferrum. 1913. V. 10. P. 97.
3. *Iansen W.* // Z. anorg. allg. Chem. 1933. Bd. 210. S. 113.
4. *Любан А. П.* // Металлург. 1936. Т. 11, № 2. С. 54.
5. *Padovani C., Nardella A.* // Analidi Chim. appl. kol. 1931. V. 21. N IX. P. 109.
6. *Постников Н. Н.* // Журн. прикл. хим. 1958. Т. XXXI, № 9. С. 1281.
7. *Iones R. M., Ross W. H., Mehring A. C.* // Industr. Engin. Chem. 1924. V. 16. N 6. P. 563.
8. *Постников Н. Н., Рабинович Ю. М.* // Журн. прикл. хим. 1931. № 21—22. С. 1.
9. *Пестов Н. Е., Сдобнов А. Е.* // Журн. прикл. хим. 1931. Т. XIII, № 2. С. 129.
10. *Бектуров А. Б., Калмыков С. И.* // Физико-химические и технологические исследования химического сырья Казахстана. 1957. С. 42.

ОКИСЛЕНИЕ НЕДООКИСЛЕННЫХ ФОРМ ФОСФОРА В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ¹

Фосфорная кислота (шламовая), получаемая при электротермической переработке фосфоритов Каратау, содержит значительное количество недоокисленных форм фосфора (0,1—5,0%), твердых взвешенных минеральных частиц (0,1—1,0%). Окраска от светло-желтого до темного цвета. Все это влечет за собой технологические осложнения при использовании ее в производстве технических солей и синтетических моющих средств.

Цель данной работы — исследование процесса окисления недоокисленных форм фосфора в шламовой фосфорной кислоте азотной кислотой.

Недоокисленные формы фосфора в шламовой кислоте могут быть представлены элементарным фосфором (P_4), фосфорноватистой (H_3PO_2), фосфорноватой (H_2PO_3) и фосфористой (H_3PO_3) кислотами [1]. Содержание элементарного фосфора в производственных кислотах колеблется в пределах 0,01—0,5%. Метод бумажной хроматографии позволил определить в шламовой кислоте присутствие лишь ортофосфат- и фосфит-ионов и показал отсутствие других низших кислот фосфора [2]. Содержание фосфористой кислоты в зависимости от способа сжигания фосфорного шлама может достигать 10% [3].

Установлено, что недоокисленные формы фосфора в шламовой кислоте газообразными окислителями, такими, как воздух, кислород, озон, окисляются медленно и недостаточно полно. В качестве наиболее эффективного окислителя предложен перманганат калия [2]. Указана возможность окисления H_3PO_3 галогенами, хлоридом ртути и другими окислителями [4—8].

Метод нагревания смеси фосфорной и фосфористой кислот в пределах 200—280 °С, предложенный Э. В. Бричке, дает технически удовлетворительную очистку от фосфористой кислоты при двухчасовом нагревании. Высокотемпературное окисление в присутствии кислорода позволяет снизить время окисления до 30 мин [9].

Так как основным направлением переработки шламовой фосфорной кислоты является получение технических солей, а не удобрений, то способы ее окисления, приведенные в литературе, неприемлемы, поскольку эти реагенты вносят в кислоту дополнительные примеси. Экономически нецелесообразен и способ высокотемпературного разложения фосфористой кислоты. В связи с этим боль-

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1979. № 6. С. 8—11. Соавторы В. И. Литвиненко, М. К. Алдабергенов, К. А. Искандирова, М. С. Федашова, Ж. Жамбаева, К. Т. Арынов.

шое внимание уделяется возможности окисления низших соединений фосфора в шламовой кислоте реагентами, не вносящими дополнительных загрязнений.

В лабораторных условиях изучен [10] процесс радиационно-стимулированного окисления фосфорноватистой и фосфористой кислот в среде 73 % фосфорной кислоты как в отсутствие, так и в присутствии окислителей. В качестве окислителей использованы H_2O_2 и O_2 . Показано, что радиационно-химический выход окисления H_3PO_2 выше, чем H_3PO_3 . Изменение температуры от 24 до 80 °С практически не влияет на скорость окисления H_3PO_2 . В случае H_3PO_3 скорость окисления в заметной степени зависит от мощности дозы, а для H_3PO_2 такая зависимость практически отсутствует.

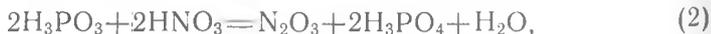
Применяемая нами азотная кислота — дешевый и легкодоступный реагент. Данных об окислении фосфористой кислоты азотной кислотой в литературе имеется мало, и в основном они носят противоречивый характер.

Авторы работы [9] сообщают, что кипячение при 110—135 °С в течение 6 ч фосфористой кислоты с шестикратным против стехиометрии количеством азотной кислоты не привело к полному окислению H_3PO_3 в H_3PO_4 . Установлено [11], что при известных условиях H_3PO_3 окисляется азотной кислотой в H_3PO_4 .

И. С. Розенкранц [12] отмечает, что необходимым условием для протекания данной реакции является присутствие в HNO_3 окислов азота, каталитически влияющих на процесс. В их отсутствие азотная кислота индифферентна к H_3PO_3 .

Процесс окисления недоокисленных форм фосфора в шламовой фосфорной кислоте проводился в колбе, снабженной нагревательной рубашкой и мешалкой. Содержание H_3PO_3 в шламовой кислоте определяли иодометрическим методом [13].

При проведении процесса окисления H_3PO_3 азотной кислотой возможно протекание реакций:



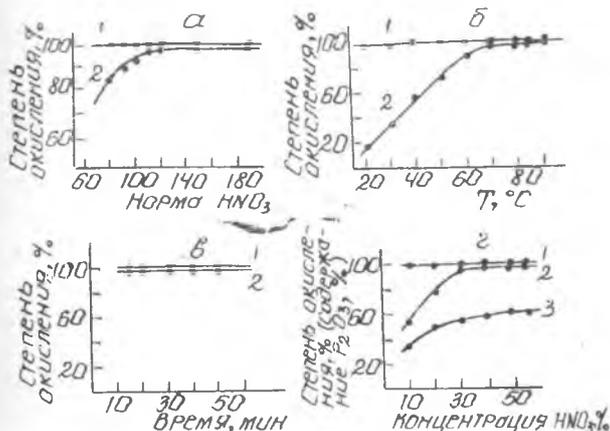
а с элементарным фосфором:



Теоретически при процессе окисления азотная кислота может распадаться до закиси азота и элементарного азота, однако в работе [12] образования N_2 и N_2O не отмечается. Течение процесса

в направлении вышеуказанных реакций имеет то преимущество, что выделяющиеся окислы азота могут быть легко регенерированы и возвращены обратно в последующий цикл окисления.

Первоначально для изучения окисления недоокисленных форм фосфора азотной кислотой была взята шламовая кислота с высоким содержанием фосфористой — 9 % H_3PO_3 . Количество элементарного фосфора составило 0,27, а P_2O_5 — 59,18 %. Цвет кислоты — коричневый, содержание твердых взвешенных частиц — 0,8 %.



Зависимость степени окисления P_4 и H_3PO_3 от нормы азотной кислоты (а), температуры (б), продолжительности процесса (в) и концентрации азотной кислоты (г). 1 — степень окисления P_4 ; 2 — степень окисления H_3PO_3 ; 3 — содержание P_2O_5 в конечном продукте

Данные по изучению зависимости степени окисления фосфористой кислоты от нормы азотной кислоты приведены на рис. 1, а. Как видно, степень окисления увеличивается с повышением нормы азотной, достигая определенного максимума при норме 110 %. При стехиометрической норме азотной кислоты по реакции (1) на образование NO (что соответствует 70,5 % норме на образование N_2O_3) степень окисления H_3PO_3 составляет 77,1 %, по реакции (2) на образование N_2O_3 — 93,2 %, а по (3) на образование NO_2 (188,5 % N_2O_3) — 97,8 %. Эти данные свидетельствуют, что процесс протекает по реакции (2). Поэтому все дальнейшие расчеты нормы азотной кислоты приняты по этой реакции на образование N_2O_3 , а оптимальной нормой ее является 110 % от стехиометрического количества. В этих условиях элементарный фосфор окисляется полностью.

Окисление фосфористой кислоты зависит от температуры процесса (рис. 1, б). Повышение ее от 20 до 70 °С резко увеличивает степень окисления H_3PO_3 — от 12,1 до 95,9 %, а дальнейший рост до 95 °С — незначительно (всего на 3—4 %). Исходя из того, что фосфорная кислота после башни гидратации имеет температуру 85—90 °С, а данные рисунка свидетельствуют, что в этих условиях степень окисления достигает 99,2—99,7 %, оптимальной принята температура 90 °С. Степень окисления элементарного фосфора практически не зависела от температуры процесса и в изученных условиях составляла около 100 %.

Исследования зависимости степени окисления H_3PO_3 от продолжительности процесса показали (рис. 1, в), что при норме азотной кислоты 110 % и температуре 90 °С уже за 15 мин достигается степень окисления 99 %, а дальнейшее увеличение времени контактирования не приводит к заметному повышению процесса.

Содержание фосфористой кислоты в конечном продукте при этих условиях составляет 0,07—0,1 %. Степень окисления элементарного фосфора во всех опытах 100 %.

Зависимость окисления фосфористой кислоты от концентрации азотной кислоты показана на рис. 1, г. Как видно, степень окисления элементарного фосфора не зависит от концентрации азотной кислоты, а окисление H_3PO_3 резко снижается при концентрации HNO_3 ниже 30 %. Причем понижение концентрации азотной кислоты ниже 50 % приводит к разбавлению продукционной кислоты, поэтому оптимальной концентрацией ее является 56 %.

Таким образом, показано, что недоокисленные формы фосфора в шламовой кислоте можно окислить с помощью азотной кислоты. При этом элементарный фосфор окисляется при любых условиях контакта с азотной кислотой, а степень окисления фосфористой кислоты зависит от температуры процесса, нормы и концентрации азотной кислоты.

Установлено, что оптимальными условиями для окисления недоокисленных форм фосфора при их высоком содержании в шламовой фосфорной кислоте являются температура 90 °С, концентрация HNO_3 56 %, норма ее 110 % в расчете на образование N_2O_5 , время окисления 15 мин. В этих условиях степень окисления элементарного фосфора составляет 100 %, а фосфористой кислоты — 99 %. Остаточное содержание H_3PO_3 в конечном продукте составляет 0,05—0,1 %. По содержанию азотной кислоты очищенная кислота отвечает требованиям ГОСТа на термическую фосфорную кислоту.

Выводы

Исследовано окисление недоокисленных форм фосфора (P_4 , H_3PO_3) в шламовой фосфорной кислоте. Показано, что при ис-

пользовании в качестве окислителя азотной кислоты при повышенной температуре достигается практически полное окисление их в фосфорную кислоту. Разработаны оптимальные условия процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962. С. 274.
2. Ершов В. А., Шиманский К. А., Степанов А. В., Ширинский А. М. // Исследования в области производства фосфора и его соединений. Л., 1977. С. 100.
3. Кириллов В. М., Степанов А. В., Бурмистров И. Ф. // Фосфорная промышленность. 1975. Вып. 2 (17). С. 10.
4. Berhoud A., Berger W. E. // J. Chim. phys. 1928. V. 25. P. 568.
5. Griffith R. O., McKeown A. // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. P. 611.
6. Mitchell A. D. // J. Chem. Soc. 1924. V. 125. P. 1013.
7. Kirson B. // Bul. Soc. Chim. France. 1948. P. 521.
8. Riesenfeld E. H., Chang T. Z. // Z. anorg. allg. Chem. 1937. Bd. 230. S. 239.
9. Бушмакин И. Н., Молькентин И. Р., Рачинский Ф. Ю. // Журн. прикл. хим. 1932. Т. 5, № 5. С. 557.
10. Беремжанов Б. А., Муратбеков М. Б. // Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве. Варна, 1978. С. 14.
11. Blaser u Matei. // Ber. 1931. V. 64. P. 2286.
12. Розенкранц И. С. // Изв. АН СССР. 1958. № 1. С. 75.
13. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. Л.: Химия, 1973. 278 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ¹

Применение дигидратного метода получения фосфорной кислоты к фосфоритам Каратау (флотоконцентрат) позволяет получать лишь 20—22 % по P_2O_5 фосфорную кислоту. Вследствие большого количества примесей (солей магния, полуторных окислов и фторсодержащих кислот) эта кислота не может быть сконцентрирована выше, чем до 36—38 % P_2O_5 .

В одной из работ [1] мы изучали возможность очистки и концентрирования такой кислоты путем экстракции ее органическими растворителями. Эта операция позволяет освободиться от солей, однако фторсодержащие кислоты (фтористо-водородная и кремнефтористо-водородная) переходят в экстракт вместе с фосфорной кислотой.

Разложение фосфатного сырья концентрированной серной кислотой с последующим нагреванием смеси до 200—260 °С позволяет практически полностью удалить фтор [2, 3].

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1970. № 5. С. 5—11. Соавторы К. У. Исабекова, В. И. Литвиненко.

Цель настоящего исследования — извлечение фосфорной кислоты с помощью органических растворителей непосредственно из клинкера, образующегося при обработке фосфоритов Каратау концентрированной серной кислотой. Извлечение фосфорной кислоты из твердых продуктов в литературе, за исключением нескольких патентов [4], не описано.

В качестве исходных реагентов нами применялась стандартная фосмука комбината Каратау, содержащая, %: 25,97 P_2O_5 ; 41,72 CaO; 1,77 MgO; 2,15 R_2O_3 ; 0,97 SO_3 ; нерастворимый остаток 16,38 % и серная кислота концентрации не менее 98 %, приготовленная смешением реактивной кислоты с олеумом. Выщелачиванию подвергались клинкеры, полученные как в оптимальных, описанных нами ранее условиях [3], так и приготовленные при различной норме серной кислоты (% от стехиометрической на CaO) и различных условиях сушки (160—260 °C).

В качестве экстрагентов были применены различные по химическому составу и строению органические соединения, некоторые физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1². Опыты по экстрагированию проводили в колбах, снабженных холодильником и мешалкой с затвором из вазелинового масла.

Навеску клинкера в течение 20 мин перемешивали с растворителем при заданных соотношениях Ж : Т и температуре 25 °C. После экстракции твердую фазу отфильтровывали от жидкой и дополнительно промывали тем же растворителем при Ж : Т = 0,5 : 1. После сушки ее взвешивали и анализировали. По оставшемуся количеству P_2O_5 в твердой фазе определялся коэффициент перехода P_2O_5 в органическую фазу.

При разложении фосфорита серной кислотой происходит разложение смеси (примерно 160—200 °C) и выделение большей части содержащегося в фосфорите фтора (78—85 %). Высушивание получившейся сернистой массы при 200—260 °C приводит к дальнейшему выделению фтора (до 94—96 %). В первой серии опытов выщелачиванию подвергались клинкеры, полученные разложением фосфорита 98 % серной кислотой при норме ее 105 %.

В табл. 1 приводятся результаты опытов по экстракции клинкеров, не подвергавшихся дополнительной сушке, в табл. 2 — клинкеров, высушенных в течение 40 мин при 200 и 260 °C. Сушка приводит к укрупнению гранул клинкера, поэтому перед экстракцией они растирались в ступке.

Фосфорную кислоту из клинкера хорошо экстрагируют спирты: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый — на 45—58 % при Ж : Т = 2 : 1. При соотношении, равном 5 : 1, коэффициент экстракции достигает 72—76 %. С увеличением числа атомов

² Таблицы 1—4 см. в первоисточнике (прим. редколлегии).

углерода в молекуле спирта экстракционная способность снижается. Нормальные спирты экстрагируют фосфорную кислоту несколько лучше, чем изоспирты (при $J : T = 5 : 1$ нормальные пропиловый и бутиловый — на 72—76 %, соответствующие изоспирты — на 51—55 %). Циклический спирт — циклогексанол — экстрагирует значительно хуже, чем близкий по числу атомов, но нециклический изоамиловый спирт.

Кетоны — ацетон, метилэтилкетон, циклопентанон, циклогексанон — экстрагируют фосфорную кислоту на 61,9—46,6 %. Следует отметить, что во время как экстракции, так и отгонки органического растворителя происходит значительное осмоление экстрактов. Из эфиров лучше экстрагируют трибутилфосфат (53,5 % и этилацетат (57,2 %). Галоидные алкилы — хлороформ и четыреххлористый углерод — экстрагируют фосфорную кислоту плохо (на 11,3—14,6 %). Хорошим экстрагентом для фосфорной кислоты оказалась уксусная кислота — даже при $J : T = 2 : 1$ переход P_2O_5 в жидкую фазу достигает 63,8 %.

Высушивание клинкеров при 200 °С повышает коэффициент экстракции фосфорной кислоты на 2—8 % по сравнению с несущенными клинкерами. Увеличение температуры сушки до 260 °С приводит к значительному понижению коэффициента экстракции — на 11—17 %, что, по-видимому, связано, как уже отмечалось нами ранее [3], с образованием пирофосфорной кислоты и соответствующих пирофосфатов кальция и магния.

Увеличение как соотношения $J : T$, так и кратности экстракций повышает коэффициент перехода P_2O_5 в раствор. Следует отметить, что коэффициент перехода P_2O_5 при большей кратности экстракции у всех хорошо экстрагирующих растворителей стремится к одному и тому же пределу (например, для клинкеров, высушенных при 200 °С, — к 78—79 %).

Для изучения влияния количества серной кислоты на коэффициент перехода P_2O_5 в органическую фазу клинкеры были приготовлены с применением различной нормы серной кислоты при прочих оптимальных условиях [3]. Экстракцию проводили пропиловым, *n*-бутиловым спиртом и уксусной кислотой. Результаты опытов, приведенные в табл. 3, показывают, что с увеличением количества серной кислоты для разложения фосфорита повышается степень перехода P_2O_5 в органическую фазу. При норме серной кислоты 105 % и применении пропилового спирта она достигает 78,3 %. Дальнейшее увеличение нормы кислоты приводит к сильному осмолению пропилового спирта. При экстракции бутиловым спиртом с ростом нормы серной кислоты коэффициент экстракции P_2O_5 также возрастает, однако одновременно усиливается и осмоление экстракта. Наиболее химически стойким экстрагентом оказалась уксусная кислота. Так, с ростом нормы серной кислоты от

103 до 150 % коэффициент перехода P_2O_5 в жидкую фазу увеличивается от 62,8 до 91 %, при этом осмоление почти не происходит.

Уксусная кислота, впервые примененная для экстракции фосфорной кислоты, кроме высокой химической стойкости имеет и другие преимущества перед обычно используемыми экстрагентами.

Уксусная кислота обладает «средней» температурой кипения, т. е. не слишком низкой, как у диэтилового эфира ($34,6^\circ C$), ацетона ($56^\circ C$), что может приводить к большим потерям растворителя, и не слишком высокой, как, например, у бензилового спирта и трибутилфосфата ($289^\circ C$), что может затруднять отгонку растворителя. Уксусная кислота имеет довольно высокую температуру вспышки ($40^\circ C$) и наиболее высокий нижний предел взрывоопасной концентрации паров в воздухе (4 абс. %). Большая часть экстрагентов химически не очень стойка, особенно при повышенной температуре в присутствии концентрированной фосфорной и серной кислот — спирты могут дегидратироваться, превращаться в простые эфиры; кетоны склонны к взаимодействиям типа альдольной и кротоновой конденсаций, сложные эфиры в присутствии воды и минеральных кислот могут омыляться. По химической стойкости уксусная кислота выделяется из этого ряда экстрагентов. Кроме того, она производится в больших масштабах и довольно дешева. Все это делает применение ее в качестве экстрагента для фосфорной кислоты весьма перспективным.

В табл. 4 приведен анализ фосфорных кислот, полученных при отгонке органических растворителей, которую проводили как при нормальных условиях, так и при остаточном давлении 50—100 мм. Концентрация фосфорной кислоты зависит в сильной степени от условий отгонки: при пониженном давлении она достигает 45—57 % по P_2O_5 . Применение вакуумной отгонки уменьшает осмоление растворителей, однако в случае легколетучих растворителей может приводить к их значительным потерям. Наряду с фосфорной кислотой в органический растворитель переходит избыточная серная кислота, а также небольшие количества (около 1 %) MgO и полуторных окислов.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что применение уксусной кислоты в качестве экстрагента и повышенной нормы серной кислоты для разложения фосфорита позволяет повысить степень использования сырья до 91 %. Получаемая при этом фосфорная кислота имеет состав, %: P_2O_5 44—45; SO_3 22—33; MgO 0,6—1,1; R_2O_3 0,7—2,2; F 0,05. Эту кислоту можно использовать в производстве концентрированных и сложных удобрений с высокой суммой питательных веществ (50—60 %). Так, путем аммонизации может быть получено азотно-фосфорное удобрение, а при нагревании с KCl — калиево-фосфорное.

Выводы

1. Проведена сравнительная оценка экстракционной способности органических растворителей для извлечения фосфорной кислоты из твердых продуктов, образующихся при разложении фосфоритов концентрированной серной кислотой.

2. Использование в качестве экстрагентов алифатических спиртов, кетонов и этилацетата позволяет извлечь до 80 % имеющейся в руде P_2O_5 . Применение уксусной кислоты в качестве экстрагента при повышенной норме H_2SO_4 для разложения фосфорита увеличивает извлечение P_2O_5 до 91 %.

После удаления экстрагентов может быть получена фосфорная кислота с 44—57 % P_2O_5 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И., Исабекова К. У. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 1.
2. Ledal C. S. e. a. // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49, N 3. P. 334.
3. Литвиненко В. И., Бектуров А. Б., Экителис А. В. // Труды Ин-та хим. наук АН КазССР. 1964. Т. 10. С. 100.
4. Blaquièrre G. // L'industrie chim. 1967. Mars. S. 61.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ¹

По отношению к сильной фосфорной кислоте пиридинкарбонные кислоты будут выступать как основания. В этом случае реакционным центром производных пиридина явится азот, обладающий несвязанными *n*-электронами. Однако поскольку молекула никотиновой (или изоникотиновой) кислоты содержит карбоксильную группу, которая также может выступать как донор *n*-электронов ($C=O$), необходимо принимать во внимание возможность и такого взаимодействия через эту группу.

Известно, что пиридин и его производные с сильными протонными и апротонными кислотами образуют соли:



¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1977. № 3. Соавторы С. И. Калмыков, К. Ж. Сулейменова, Л. И. Красномолова.

Слабые кислоты (например, уксусная) солей не образуют, а между компонентами происходит взаимодействие за счет водородной связи [3].

Ранее в работе [4] установлено, что в электронном спектре (рис. 1) полосы поглощения, характерные для водяного раствора никотиновой кислоты и ее фосфата, а также β -пиколина и его фосфата, не меняют своего положения в длинноволновой области; в коротковолновой они несколько смещаются в сторону больших длин волн.

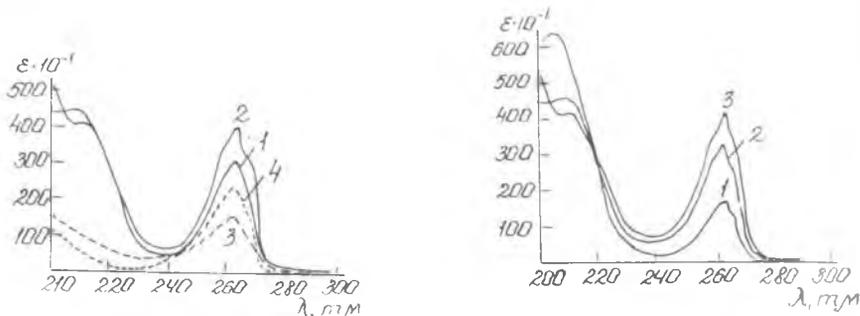


Рис. 1. УФ-спектры поглощения растворов: 1 — C_5H_4NCOOH в воде; 2 — в H_3PO_4 ; 3 — β - $CH_3C_5H_4N$ в воде; 4 — в H_3PO_4

Рис. 2. УФ-спектры поглощения растворов: 1 — C_5H_4NCOOH в диоксане; 2 — в воде; 3 — в H_3PO_4

Изучение электронных спектров поглощения указанных веществ в других растворителях показало, что происходят изменения, связанные, по-видимому, со взаимодействием растворенного вещества и растворителя. Более очевидным это становится при исследовании растворов никотиновой кислоты в диоксане, воде и фосфорной кислоте (рис. 2).

Диоксан по отношению к никотиновой кислоте не является растворителем, обладающим кислыми свойствами. Воде присущи эти свойства, хотя и в малой степени. Фосфорная кислота по отношению к пиридинкарбонovým является сильной кислотой.

В связи с этим в спектрах (рис. 2) наблюдаются изменения, соответствующие предполагаемым взаимодействиям, а именно — изменение интенсивности длинноволновой полосы, а также положения и интенсивности коротковолновой. По мере усиления взаимодействия длинноволновая полоса при 263 мкм в ряду диоксан — вода — фосфорная кислота увеличивает свою интенсивность (это же наблюдается и для растворов β -пиколина). Коротковолновая полоса сдвигается при этом в красную область, а интенсивность ее падает. Аналогичную картину наблюдал С. Мэсон [5] для полос,

которые приписывают $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам ароматического кольца. Он объяснил такое изменение в спектрах цианпиридинов донорно-акцепторным взаимодействием этих молекул с молекулами серной кислоты.

Из приведенных результатов следует, что при растворении никотиновой кислоты в фосфорной между ними происходит взаимодействие. Однако в исследуемой области ультрафиолетовых спектров рассматриваемых производных пиридина интересующий нас переход n -электронов не обнаруживается. По характеру поведения наблюдаемых полос можно предположить, что они связаны с этим переходом. Самую коротковолновую полосу нельзя связать с карбоксильной группой ввиду того, что коэффициенты поглощения

полос, связанных с переходом n -электронов в группе $-\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}$, должны быть низкими ($\Sigma > 100$).

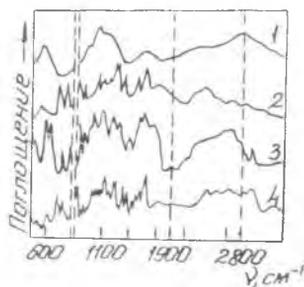
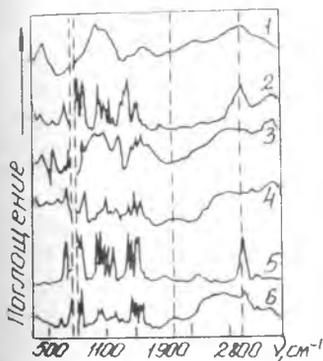


Рис. 3. ИК-спектры поглощения: 1 — H_3PO_4 ; 2 — $\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; 3 — $\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \times \text{H}_3\text{PO}_4$; 4 — $\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$; 5 — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 6 — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$

Рис. 4. ИК-спектры поглощения; 1 — H_3PO_4 ; 2 — $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$; 3 — $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH} \times \text{H}_3\text{PO}_4$; 4 — $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

Выделенные твердые продукты взаимодействия пиридинкарбоновых кислот с фосфорной изучались нами с помощью ИК-спектроскопии. Для этого необходимо было выявить спектроскопические признаки образования соединений производных пиридина с минеральными кислотами. Н. Takahashi с соавт. [6] при исследовании взаимодействия пиридина с соединениями кислого характера заметили, что полосы в ИК-спектрах пиридина, вступившего в донорно-акцепторное взаимодействие, смещаются к тем значениям, которые наблюдаются в спектре иона пиридина.

На рис. 3 представлены ИК-спектры пиридина (5) и его гидро-

хлорида (6), полученные нами. Как видно, при образовании $C_5H_5N \cdot HCl$ в области $1400—1600\text{ см}^{-1}$ произошел сдвиг полос в сторону больших частот и появилась полоса $2200—2800\text{ см}^{-1}$, характерная для образования соли [6—9].

Аналогичные изменения в спектре, связанные с образованием соли ($CH_3C_5H_4N \cdot HCl$), происходят и при взаимодействии β -пиколина с соляной кислотой (рис. 3, спектры 2, 4). С фосфорной кислотой β -пиколин образует также твердый продукт, ИК-спектр которого помещен на рис. 3. Как видно, в спектре этого продукта по сравнению со спектром чистого β -пиколина наблюдаются те же изменения, что и при образовании солей $C_5H_5N \cdot HCl$ и $CH_3C_5H_4N \cdot HCl$.

Следовательно, спектроскопическими признаками образования солей производных пиридина можно считать: 1) сдвиг полос в области $1400—1700\text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот; 2) появление широкой полосы в области $2200—2800\text{ см}^{-1}$. Эти данные могут быть отправными при исследовании взаимодействия между пиридинкарбоновыми кислотами и фосфорной кислотой.

Для того чтобы с помощью ИК-спектроскопии выяснить, какие изменения претерпевают молекулы вступающих в реакцию карбоновых кислот, необходимо знать отнесение полос в спектрах исходных веществ. Расчета колебаний для пиридинкарбоновых кислот в литературе мы не обнаружили. Однако В. И. Березиным и М. Д. Элькиным [10] был произведен расчет колебаний в молекуле β -пиколина, отличающегося от молекулы никотиновой кислоты тем, что вместо группы $—COOH$ в β -положении пиридинового кольца находится метильная группа. Согласно этому расчету, полосы в области $1400—1700\text{ см}^{-1}$ ($1400, 1447, 1578\text{ см}^{-1}$) отнесены к колебанию пиридинового кольца. В спектре никотиновой кислоты соответствующие полосы имеют частоты $1420, 1590$ и 1620 см^{-1} отнесены к колебанию пиридинового кольца. В спектре никотиновой кислоты соответствующие полосы имеют частоты $1420, 1590$ и 1620 см^{-1} (рис. 4, спектр 2).

Известно, что для карбоновых кислот частоты колебаний карбоксильной группы приходятся на 1700 см^{-1} (>C=O) и область

$2200—2600\text{ см}^{-1}$ ($\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$). В спектре никотиновой кислоты к

этим колебаниям относятся частоты 1710 и $2200—2500\text{ см}^{-1}$. Полоса 3100 см^{-1} относится к колебанию водорода у пиридинового кольца $=C—H$ [10].

Взаимодействие никотиновой кислоты может осуществляться двумя путями. Во-первых, молекула никотиновой кислоты имеет

дополнительный реакционный центр — группу $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ со сво-

бодной парой n -электронов на атоме кислорода, поэтому возможно образование соединения $\text{COONC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ за счет водородных связей аналогично взаимодействию фосфорной кислоты с мочевиной [11].

В этом случае должно было бы произойти смещение полосы, отвечающей за колебание $\text{C}=\text{O}$ (1710 см^{-1} в спектре чистой никотиновой кислоты), в сторону низких частот. В действительности данная полоса в спектре полученного продукта смещается до 1720 см^{-1} (рис. 4, спектр 3). В остальных областях спектра наблюдаются более существенные изменения.

Полоса, относящаяся к колебанию ароматического кольца, сдвигается от 1590 см^{-1} для чистой никотиновой кислоты до 1640 см^{-1} в соединениях. Полосу 1430 см^{-1} относят к несимметричному колебанию скелета [10]. В спектрах соединений она смещается в сторону больших частот (1480 см^{-1} в спектре фосфата). Меняются положения полос в области $600\text{—}800 \text{ см}^{-1}$. Автор [6] считает, что если при донорно-акцепторном взаимодействии в гетероциклическими соединениями полосы в спектре, характеризующие колебания ароматического кольца, смещаются в коротковолновую сторону, это означает, что взаимодействие происходит через несвязанные электроны азота. При этом имеется в виду, что поставщиком электронов формально может быть также ароматическое кольцо (π -электроны).

В области $2200\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ так же, как и при образовании продукта взаимодействия β -пиколина с соляной и фосфорной кислотами, появляется широкая полоса. Однако в данном случае она более четко проявляется на спектре продукта реакции между никотиновой и серной кислотами, который представлен на рис. 4.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют, что образование фосфата никотиновой кислоты происходит не за счет водородных связей, а, по-видимому, за счет переноса протона от фосфорной кислоты к азоту пиридинового кольца, т. е. с образованием соли, аналогично взаимодействию β -пиколина с фосфорной и соляной кислотами:



Продукт взаимодействия изоникотиновой кислоты с фосфорной

по молярному составу аналогичен фосфату никотиновой кислоты — *изо*- $\text{COONC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Он также кристаллизуется безводным из насыщенных растворов системы H_3PO_4 — *изо*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ и может быть выделен из нее высаливанием органическими растворителями [12]. Кажется бы, изменения в спектре продукта относительно спектра чистой изоникотиновой кислоты будут аналогичны рассмотренным выше в спектре ее фосфата. Однако в действительности это не подтвердилось.

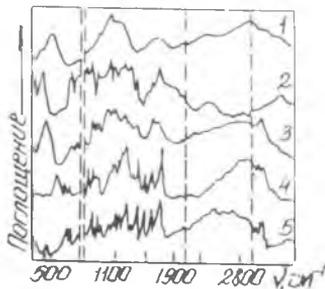


Рис. 5. ИК-спектры поглощения: 1 — H_3PO_4 ; 2 — *изо*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$; 3 — *изо*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$; 4 — *изо*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 5 — *изо*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH} \cdot \text{HCl}$

Кроме фосфата изоникотиновой кислоты нами получены продукты реакции между изоникотиновой и соляной, а также изоникотиновой и серной кислотами. Для них были записаны ИК-спектры, из которых явствует, что изоникотиновая кислота с соляной и серной образует соли, подобные солям никотиновой кислоты с H_3PO_4 , H_2SO_4 и HCl (рис. 5). Карбоксильная группа, как следует из спектров, остается без изменения. Изменяются частоты, отвечающие колебанию кольца (1300 — 1600 см^{-1}). Наблюдается появление полос, характеризующих образование соли (2300 — 3000 см^{-1}).

В спектре продукта, полученного в результате реакции между изоникотиновой и фосфорной кислотами, изменения не похожи на те, которые наблюдаются в спектрах хлорида и сульфата. Особенно это касается полосы, отвечающей за колебание карбоксильной группы (1720 см^{-1}). Если в спектрах хлорида и сульфата эти полосы остаются в той же области, сохраняется их интенсивность, то в

спектре продукта с фосфорной кислотой полосу $\nu \text{C}=\text{O}$ в этой области мы не обнаруживаем. Наблюдается полоса 1650 см^{-1} , которую можно отнести к колебанию группы $\text{C}=\text{O}$, но возмущенную каким-то взаимодействием. Можно предполагать, что в данном случае образование соединения *изо*- $\text{COONC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ происходит за счет водородных связей, подобно соединению фосфорной кислоты с мочевиной.

Косвенным доказательством образования соединения такого рода может служить разница температур возгонки изоникотиновой кислоты из ее химически чистого препарата (280 °С) и синтезированного нами фосфата (180 °С) [13]. Для никотиновой кислоты характерна обратная зависимость — температура ее возгонки из фосфата повышается примерно на 20° по сравнению с «фармакопейной» никотиновой кислотой.

Из вышесказанного следует, что при взаимодействии пиридинкарбоновых кислот с минеральными кислотами молекула C_5H_4NCOOH (как и *изо*- C_5H_3NCOOH) не разрушается. Никотиновая кислота с фосфорной образует соль. Взаимодействие происходит за счет несвязанных электронов азота. Группа $COOH$ — в рассматриваемом взаимодействии не участвует.

Спектроскопическими признаками образования соединения между никотиновой и фосфорной кислотами являются сдвиг полос в области $1400—1700\text{ см}^{-1}$ и появление широкой полосы в области $2200—2800\text{ см}^{-1}$.

Взаимодействие изоникотиновой кислоты с фосфорной, судя по ИК-спектрам, происходит иначе. Сдвиг полосы, принадлежащей группе $C=O$, позволяет предполагать, что в данном случае взаимодействие осуществляется через водородную связь с участием этой группы.

Как было показано ранее, взаимодействие пиридинкарбоновых кислот с фосфорной приводит к образованию соединений молярного состава 1:1, т. е. к одной молекуле никотиновой кислоты (или изоникотиновой) присоединяется только одна молекула фосфорной, хотя последняя представляет собой трехосновную кислоту. Фосфорная является сильной кислотой по первому водородному иону. Ее константы диссоциации равны: $K_1=0,71 \cdot 10^{-2}$, по второму водородному иону — $K_2=7,99 \cdot 10^{-6}$ и $K_3=4,8 \cdot 10^{-13}$. Константа диссоциации никотиновой кислоты $1,4 \cdot 10^{-5}$.

По отношению к фосфорной кислоте никотиновая проявляет свойства основания и реагирует с ней только по ее первому водородному иону. Ион $H_2P_4^-$ уже не является кислотой по отношению к никотиновой кислоте, и взаимодействия между ними не происходит. Отсюда становится понятным отсутствие взаимодействия между никотиновой кислотой и фосфатами кальция и аммония [14].

Аналогичные результаты получены нами также и для монофосфатов щелочных металлов: KH_2PO_4 и NaH_2PO_4 , которые в водных растворах не образуют с никотиновой кислотой солей типа $MeH_2PO_4 \cdot C_5H_4NCOOH$.

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>

Выводы

1. Исследовано взаимодействие никотиновой и изоникотиновой кислот с фосфорной, а также с ее кальциевыми и аммониевыми солями.

2. Выявлены спектроскопические признаки образования соединений — $\text{COONC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ и *изо*- $\text{COONC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$.

3. Показано, что взаимодействие никотиновой кислоты с фосфорной происходит за счет свободной пары электронов азота пиридинового кольца, а изоникотиновой, возможно, за счет водородной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усанович М. И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука КазССР, 1970.
2. Lord R. C., Merrifield J. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 166.
3. Barrow MA // J. Amer. Chem. 1956. V 78, N 22. P. 5802.
4. Сулейменова К. Ж. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1973. № 5. С. 1.
5. Mason S. F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1240.
6. Takahashi H., Manola K., Pluier E. U. // J. Molek. Spektroskopy. 1966. V. 21. P. 217.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
9. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 462.
10. Березин В. И., Элькин М. Д. // Изв. вузов. Физика. 1972. № 12. С. 146.
11. Kostansek E. C., Busing W. R. // Acta Crystallographica, 1972. V. 28, N 15. P. 2454.
12. Сулейменова К. Ж., Бектуров А. Б., Калмыков С. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 1.
13. Калмыков С. И., Сулейменова К. Ж., Хон К. В. // Физико-химические основы комплексной переработки минерального сырья Казахстана. Алма-Ата: Наука КазССР, 1976. С. 33.
14. Сулейменова К. Ж. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 6.

О «ГИДРАТИРОВАННОЙ ПЯТИОКИСИ» ВАНАДИЯ¹

При подкислении растворов ортованадата натрия сильными минеральными кислотами при соотношении $H^+ : VO_4^{3-}$, равном 2,6 и выше, выпадает красно-коричневый осадок. П. Дюльберг [1] описал образование этого осадка и назвал его гидратированной пятиокисью ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с переменным содержанием воды. Он считает, что соединение не содержит натрия, доказывая это получением осадка гидратированной пятиокиси при взаимодействии с перекисью водорода.

П. Суше, Г. Карпени [2] называют этот осадок твердой ванадиевой кислотой и дают константу ионизации водородных ионов [3, 4]. Л. Дюкре [5] изучил произведение растворимости осадка гидратированной пятиокиси $V_2O_5 \cdot aq$, образование которой он представляет по схеме: $V_2O_7H_3^- + H^+ \rightarrow V_2O_5 \cdot aq$ или же при нейтрализации основанием кислого раствора, где ванадий находится в катионной форме VO_2^+ : $VO_2^+ + OH^- \rightarrow \frac{1}{2} V_2O_5 \cdot aq \downarrow$.

В виде гидратированной пятиокиси или «красного спека» ванадий осаждается из промышленных растворов переработки ванадиевой руды добавлением H_2SO_4 до pH 2 [6]. При этом осадок содержит значительное количество Na (6—8%) и другие примеси. Только в одном источнике [7] мы нашли указание на то, что так называемый «красный спек», поступающий в продажу под названием технической ванадиевой кислоты, является динатриевой солью гексаванадиевой кислоты состава $Na_2H_26O_{17} \cdot nH_2O$. Далее эти авторы, изменяя условия осаждения серной кислотой, пытались получить чистую V_2O_5 , однако продукт, полученный ими, содержал до 2—3% Na.

¹ Известия АН СССР. Серия химическая. 1962. Т. 7, вып. 9. С. 2134—2139. Соавторы А. К. Ильсова, Р. А. Гескина.

Таким образом, среди исследователей, изучающих химию ванадия, существует мнение, что «гидратированная пятиокись» является чистым окисным соединением ванадия, образующимся из ванадиевых растворов, где ванадий находится в анионной форме, но сразу при небольшом добавлении кислоты переходит в катионную форму.

Работая со значительно концентрированными растворами ванадия, мы обнаружили, что в состав осадка «гидратированной пятиокиси» входит щелочной металл. Чтобы разобраться в выявившемся противоречии с литературными данными нами более тщательно изучен ее состав.

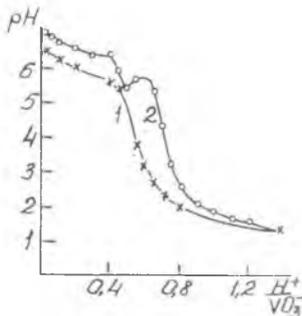
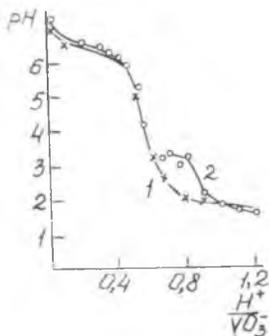


Рис. 1. Потенциметрическое титрование растворов NaVO_3 : 1 — неравновесные; 2 — равновесные

Рис. 2. Потенциметрическое титрование растворов KVO_3 : 1 — неравновесные; 2 — равновесные

К растворам NaVO_3 , KVO_3 добавляли растворы HCl или H_2SO_4 и выдерживали в течение 2—3 недель для установления равновесия. При этом из растворов, где $\text{H}^+/\text{VO}_3^- = 0,5-0,6$ и выше, выпадает осадок «гидратированной пятиокиси». На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости pH первоначальных и конечных растворов NaVO_3 и KVO_3 от соотношения H^+/VO_3^- . Как видно, в равновесных растворах сразу после скачка потенциала наблюдается изменение хода кривой pH по сравнению с ходом кривой первоначальных растворов, т. е. в этих растворах при стоянии водородные ионы тратятся на образование осадка «гидратированной пятиокиси».

Осадки отфильтровывали, 4—5 раз промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Анализ показывает, что из всех растворов метаванадата натрия выделяется соединение одно-

го состава, которому соответствует эмпирическая формула $\text{NaV}_6\text{O}_{15,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Найдено, %: V 46,82; 47,10; 47,27; 47,14; V (в нелетучем остатке) 53,09; 53,01; 53,39; H_2O 11,46; 11,28; 11,42; 11,51; Na 3,03; 3,06.

Для $\text{NaV}_6\text{O}_{15,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: V 47,12; V (в нелетучем остатке) 53,0; H_2O 11,1; Na 3,54.

Из растворов метаванадата калия выделяется также соединение одного состава. Ниже приводится анализ этого соединения. Найдено, %: V (в воздушно-сухом продукте) 45,66; 45,94; 46,00; 45,55; V (в нелетучем остатке) 40,69; 49,86; 50,08; 50,22; H_2O 8,42; 8,26; 8,30; 8,78; K 8,46; 8,46.

Выход осадков $\text{NaV}_6\text{O}_{15,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от H^+/VO_3^-

H^+/VO_3^-	Выход $\text{NaV}_6\text{O}_{15,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г	H^+/VO_3^-	Выход $\text{NaV}_6\text{O}_{15,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г	H^+/VO_3^-	Выход $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H^+/VO_3^-	Выход $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0,55*	—	0,80	0,4926	0,50	0,0945	0,80	0,5815
0,60**	—	0,90	0,5422	0,55	0,2548	0,90	0,5514
0,65	0,1365	1,00	0,5274	0,60	0,4349	1,0	0,5445
0,70	0,2941	1,10	0,5250	0,65	0,5357	1,1	0,5369
0,75	0,3833	1,20	0,5180	0,70	0,5532	1,2	0,5371
				0,75	0,5765	1,5	0,5139

* В растворе очень небольшой осадок;

** В растворе осадок не взвешен.

Для $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: V 45,60; V (в $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$) 49,50; H_2O 8,04; K 8,74.

В таблице представлены зависимости выхода осадков $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{15,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от соотношения H^+/VO_3^- . Осадки получены из 0,5 молярных растворов соответственно метаванадата натрия и калия, взятых в количестве 10 мл, к которым прибавляли различное количество 1 н. растворов HCl (H_2SO_4).

Растворы приводили к одному объему добавлением воды.

Как видно из таблицы, выход осадков по мере повышения кислотности быстро увеличивается, проходя через максимум, затем постепенно уменьшается. Для натриевых растворов максимальный выход приходится на раствор с $\text{H}^+/\text{VO}_3^- = 0,9$, а для калиевых — 0,8. Соответственно изменение pH равновесных растворов по сравнению с первоначальными в калиевых растворах начинается раньше, чем в натриевых.

Если реакцию взаимодействия метаванадата натрия с кислотой представить как



то для этой реакции $\text{H}^+/\text{VO}_3^- = 0,83$, что близко к опытному значению (0,9). На образование дикалийоктаванадата требуется H^+/VO_3^- , равное 0,75:



Опытный максимальный выход приходится на раствор с H^+/VO_3^- , равным 0,8.

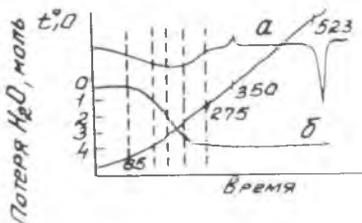


Рис. 3. Термограмма (а) и кривая потери веса (б) $\text{NaHVO}_2\text{V}_5\text{O}_{14} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

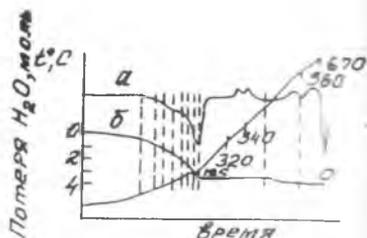


Рис. 4. Термограмма (а) и кривая потери веса (б) $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Мононатрийгексаванадат, действительно, содержит $1/2$ молекулы воды или одну ее молекулу, если записать удвоенную формулу. Это доказывается опытами по обезвоживанию.

На рис. 3 представлены термограммы и термогравиметрическая кривая обезвоживания $\text{NaHV}_6\text{O}_{16} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, вычерченная на основании данных записи потери веса одновременно со снятием термограммы. В интервале температур $70\text{--}165^\circ\text{C}$ потеря вещества в весе отвечает удалению 2,5 молекулы воды. В интервале $165\text{--}195^\circ\text{C}$ на дифференциальной кривой имеется резкий эндотермический эффект, которому соответствует удаление еще одной молекулы воды. После удаления 3,5 молекулы воды цвет вещества не изменяется, но вещество очень сильно поглощает влагу из воздуха.

При температурах двух экзотермических эффектов ($340\text{--}350^\circ\text{C}$), расположенных близко друг к другу, вещество не теряет в весе, цвет становится чуть темнее. Но этот продукт уже из воздуха влагу не поглощает. Природу экзоэффектов мы не устанавливали. При температуре $480\text{--}500^\circ\text{C}$ вещество теряет около 1,5% в весе, что соответствует потере половины молекулы воды в соеди-

нении $\text{NaHV}_6\text{O}_{16}$. Цвет оставшегося продукта черный. Интересно отметить, что состав натриевой соли после удаления половины молекулы воды очень близок к составу натрийванадиевой бронзы $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, описанной В. В. Илларионовым, Р. П. Озеровым и Е. В. Кильдышевой [8], хотя, как мы показали, в составе нашего соединения нет четырехвалентного ванадия.

При 560°C имеется один эндозэффект, при котором, по-видимому, происходит спекание черного продукта, и только при 670°C он плавится. Кривые охлаждения или повторное нагревание кроме плавления ничего не показывают.

Термогравиметрическое изучение дикалийоктаванадата $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ показывает (рис. 4), что при маловыраженном эндозэффекте в интервале температур $65-275^\circ\text{C}$ происходит потеря, отвечающая удалению четырех молекул воды. Как видно из рисунка, последняя молекула удаляется с меньшей скоростью, чем первые три. Цвет исходного продукта при этом сохраняется (светло-коричневый). Безводный продукт поглощает влагу из воздуха. При температуре экзозэффекта цвет вещества становится зеленым. Существование зеленого октаванадата установлено [9] при изучении системы $\text{KVO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ методом термического анализа.

Таким образом, осадок, выделяющийся из ванадиевокислых растворов в области pH 2, не является ни чистой «гидратированной пятиокисью» $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ни солью состава $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [7]. Его также нельзя отождествлять с соединением, образующимся при реакции между V_2O_5 и перекисью водорода.

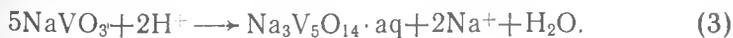
При взаимодействии пятиокиси ванадия с перекисью водорода получается продукт довольно постоянного состава, который на 5 молекул V_2O_5 содержит 9 молекул воды $5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Найдено, %: V (в воздушно-сухом веществе) 47,44, 47,34, 47,59; H_2O 15,13, 15,12, 15,13, 15,47. Для $5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: V (в воздушно-сухом веществе) 47,54; H_2O 15,13.

Воздушно-сухой продукт темно-коричневого цвета с металлическим блеском, вязкий, очень плотный. Как видно из термогравиметрической кривой (рис. 5), последние две молекулы воды удаляются с большим трудом, чем первые семь.

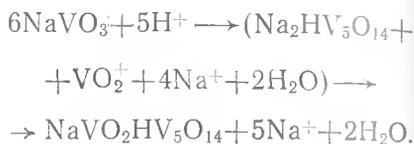
Состав изученных нами продуктов заставляет более осторожно делать выводы об основности декаванадагов, исследованных в последнее время многими авторами [4, 10—13].

Мононатрийгексаванадат и дикалийоктаванадат из ванадиевокислых растворов осаждаются сразу после скачка потенциала (см. рис. 1, 2), т. е. после того, как процесс образования тринатрийпентаванадата закончился по уравнению



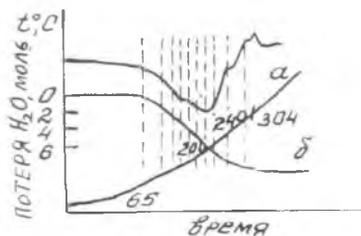
Для образования $\text{Na}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ требуется соотношение H^+/NO_3^- равное 0,4. В неравновесных растворах, где оно выше 0,4, наблюдается постепенное ослабление цвета растворов. Из них при стоянии выпадают натриевые и калиевые осадки. Ослабление цвета раствора показывает, что в результате местной концентрации в растворе наряду с декаванадат-ионами образуются катионы. Катион VO_2^+ с ионами декаванадатов, по-видимому, образует выше-

исследованные осадки «гидратированной пятиокиси». Исходя из этих соображений, реакцию (1) можно записать в следующем виде:

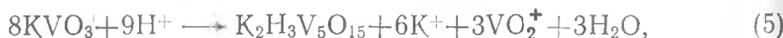


(4)

Рис. 5. Термограмма (а) и кривая потери веса (б) $5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Механизм образования дикалийоктаванадата свидетельствует о сложности процесса. Так, если представить дикалийоктаванадат $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ как соль пентаванадата, содержащую в катионе VO_2^+ , состава $\text{K}_2(\text{VO}_2)_3\text{V}_5\text{O}_{15}$, то требуется принять для пентаванадата основность, равную пяти. Образование последней соли можно было бы выразить следующими уравнениями:



Суммарная реакция представляется в виде:



Скорость ее, по-видимому, определяется скоростью реакции (6). Надо полагать, что эквивалентное соотношение между $\text{K}_2\text{H}_3\text{V}_5\text{O}_{15}$ и VO_2^+ по реакции (5) также устанавливается не быстро, т. е. катиона VO_2^+ всегда будет меньше, чем требуется для образования дикалийоктаванадата. Выделившийся по реакции (6) H^+ будет расходоваться на образование дополнительного количества катиона VO_2^+ . Таким образом, реакции (5) и (6) будут протекать одновременно.

Точно так же представляется механизм образования $\text{NaHVO}_2\text{V}_5\text{O}_{14}$:



Суммарная реакция:



Однако у нас нет данных, подтверждающих пятиосновность мононатрийгексаванадата. Наоборот, термогравиметрическое изучение процесса обезвоживания этой соли показывает большую разницу в прочности связи половины молекулы воды в $\text{NaHVO}_2\text{V}_5\text{O}_{14} \times 3,5\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с остальными 3,5 молями.

С другой стороны, вполне закономерно ожидать, что в калиевых и натриевых растворах образовавшаяся ванадиевая кислота должна быть одинаковой, тем более что концентрации реагентов и условия проведения реакций также идентичны.

Выводы

1. Изучена природа так называемой «гидратированной пятиокиси» и показано, что она является не чистой пятиокисью, а солью пентаванадиевой (или декаванадиевой) кислоты, содержащей в катионе ванадий и щелочной металл.

2. Установлено, что «гидратированная пятиокись», выделяющаяся из натриевых растворов, является солью состава $\text{NaHVO}_2\text{V}_5\text{O}_{14} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Из аналогичных калиевых растворов выделяется соль состава $\text{K}_2(\text{VO}_2)_3\text{V}_5\text{O}_{15}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Düllberg P. // Z. phys. Chem. 1903. Bd. 45. S. 129.
2. Souchay P., Carpeni G. // Bul. Soc. Chim. 1946. V. 13. P. 160.
3. Souchay P., Carpeni G. // Compt. rend. 1957. V. 244. P. 1923.
4. Chauveau F. // Bul. Soc. Chim. France. 1960. P. 810.
5. Ducret Z. P. // Ann. de Chemie. 1951. V. 6. P. 705.
6. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., 1955. С. 273.
7. Dunn H. E., Wallase A. D. Патент США. 1951.
8. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В. // Журн. неорг. хим. 1956. Т. 2. С. 883.
9. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В. // Журн. неорг. хим. 1956. Т. 1. С. 777.
10. Rossotti F. I. C., Rossotti H. // J. Inorg. Chem. 1956. V. 2. P. 207.

- 11 Hazel I. F., McNabb W. W., Santini R. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 681.
 12. Jahr K. F., Fuchs I. // Z. Naturforsch. 1959. Bd. 146. S. 470.
 13. Meier I., Schwarzenbach G. // Chima (Switz). 1953. Bd. 12. S. 328

СМЕШАННЫЕ ВАНАДАТНО-ВОЛЬФРАМОВЫЕ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ¹

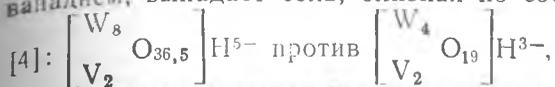
Смешанные ванадато-вольфрамовые изополисоединения были получены и описаны А. Розенгеймом [1], С. Фридгеймом [2] и В. Прандтлем [3]. По составу и свойствам они были разделены на три ряда: желто-красный — $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot \left(\frac{\text{V}}{\text{W}} = n = \frac{1}{2}\right)$, бихроматный — $5\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{WO}_3$ ($n = 1$) и пурпурный — $5\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3$ ($n = \frac{1}{2,3}$). Систематическим исследованием взаимодействия между ванадатами и вольфраматами в разбавленных растворах занимались авторы [4]. Они подтвердили образование соединений, относящихся к желто-красному и пурпурному рядам, установили область их существования, а также обнаружили новое соединение с $n = \frac{1}{5}$. Это соединение в виде кислоты затем выделил Э. Ф. Ткач [5]. В данной работе изучено взаимодействие между ванадатами и вольфраматами в концентрированных растворах путем выделения продуктов реакций в виде натриевых солей в зависимости от соотношения исходных компонентов и рН среды.

Исходные растворы, содержащие 1 г-ат/л V(W), готовили из паравольфрамата и пентаванадата натрия. Растворы смешивали в необходимых соотношениях, подкисляли 1 н. HClO_4 до нужного значения рН и упаривали до $\frac{1}{3}$ первоначального объема. По мере нагревания происходило усиление окраски. Далее растворы выдерживали на воздухе для кристаллизации солей. Были выбраны соотношения V : W, равные 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4. Растворы с более крайними соотношениями компонентов не были взяты в связи с тем, что при подкислении до рН ~ 2 из них выпадали осадки вольфрамов или ванадатов.

Состав смешанного изополисоединения зависит от соотношения исходных компонентов и кислотности среды. Из слабокислых растворов (рН 4—5) при всех взятых соотношениях выделяется соль с $n = \frac{1}{2}$. В более кислых растворах на состав продуктов реакций влияет исходное соотношение V : W. Из растворов, более богатых

¹ Журн. неорг. хим. 1970. Т. 14, № 9. С. 2571—2572. Соавторы Д. У. Бега-лиева, А. К. Ильясова.

ванадием, выпадает соль, близкая по составу той, что описана в



Из растворов, менее богатых ванадием, выделяется соединение $Na_5V_2W_{10}O_{37,5} \cdot 8H_2O$.

Таким образом, в концентрированных растворах соотношение исходных компонентов и pH влияют на взаимодействие ванадатов и вольфрамов так же, как и в разбавленных растворах с образованием одних и тех же соединений. Число смешанных изополисоединений невелико, как и обычных изополисоединений, и область их образования та же, что и у последних. Так, соединение $n=1/2$, относящееся к желто-красному ряду, возникает в области образования паравольфрамата и декаванадата. Молекулярный вес этих соединений мы не определяли, но по свойствам их нельзя отнести ни к паравольфрамату, ни к декаванадату. Соединение $Na_5V_4W_8O_{36,6} \cdot 26H_2O$ также с $n=1/2$, но в отличие от первого более кислое. Свойство этого вещества аналогично метавольфрамату и гетерополисоединениям, т. е. оно относится к пурпурному ряду.

Однако пурпур-соли, описанные в [1, 4], имели $n=1/2,5$, в нашем продукте $n=1/2$. Соединение $1/5$ ($Na_5V_2W_{10}O_{37,5} \cdot 8H_2O$), образующееся из кислых растворов, по свойствам не имеет аналогов среди изополисоединений вольфрама и ванадия. Они обезвоживаются так же, как и обычные изо- и гетерополисоединения; дегидратация происходит в широком интервале температур и наблюдается особая прочность связи последних молекул воды. Однако по кривой дегидратации нельзя судить о характере связи воды. Попытка обнаружить конституционно-связанные группы OH по ИК-спектру не привела к успеху.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosenheim A., Pieck M.* // Ann. chem. 1889. V. 251. P. 197.
2. *Friedheim C., Zöwy E.* // Z. anorg. Chem. 1916. Bd. 98. S. 293.
3. *Prandt W.* // Z. anorg. Chem. 1915. Bd. 92. S. 198.
4. *Chaaveau F., Souchay P.* // Bul. Soc. chim. France. 1963. V. 3. P. 561.
5. *Ткач Э. Ф.* // Уч. зап. Кишин. гос. ун-та. Сер. хим. 1965. Т. 85. С. 57.

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ МЕТАВАНАДАТ- И ДЕКАВАНАДАТ-ИОНАМИ¹

Взаимопревращения между орто-, пиро- и метаванадатами и образование декаванадаатов из кислых растворов исследованы довольно хорошо. Область же непосредственного равновесия между мета- и декаванадат-ионами изучена недостаточно. Объясняется это тем, что в последнем процессе равновесие устанавливается медленно, тогда как в первых растворах оно достигается почти мгновенно. Большинство равновесий в полиядерных системах исследовали методом капельного титрования, т. е. путем измерения э. д. с. быстро устанавливающихся равновесий. В системе метаванадат- — декаванадат измерить э. д. с. капельным титрованием невозможно. Реакция между метаванадатом и декаванадатом исследована в работе [1]. Показано, что применение метода «потенциометрической поверхности» позволяет объяснить превращение тетраконденсированного метаванадата в декаванадат. Равновесное состояние достигнуто автором при выдерживании серии растворов в течение 15 дней. Однако в статье приведено мало экспериментальных данных: не рассчитана константа реакции. Позже данную реакцию изучали Ю. И. Санников с соавт. [2]. Они получили параллельное смещение кривых образования для растворов 10^{-2} — 10^{-4} М по ванадию. Проведенный расчет по методу «ядро — звенья» [3] показал, что в указанных растворах равновесие устанавливается между тетра- и декаядерным ванадатами. Рассчитана константа реакции в среде 0,2 М NaCl. Следует, однако, заметить, что ранее работами Ю. В. Морачевского и Л. И. Беляевой [4], а также К. Шиллера и Е. Тило [5] выяснено, что степень конденсации метаванадат-иона в 10^{-3} М растворах непостоянна, а в 10^{-4} М растворах он находится только в мономерной форме. Таким образом, выводы указанных авторов находятся в противоречии с результатами работы [2].

Нами предпринято изучение равновесия между метаванадатом и декаванадатом путем измерения э. д. с. серии метаванадатных растворов $2 \cdot 10^{-1}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ М по ванадию, в которых соотношение H^+/V от 0 до 0,6 создавалось соляной кислотой, а ионная сила, равная единице, поддерживалась хлоридом натрия. Растворы до прибавления хлорида натрия для установления равновесия кипятили на водяной бане в течение 2 ч, затем охлаждали. На следующий день измеряли э. д. с. растворов при $25 \pm 0,1$ °С. Расчет концентрации водородных ионов, определение потенциала E_0 проведены, как в работе [6]. Спектры поглощения растворов измерены

¹ Докл. АН СССР. 1980. № 1. С. 113—116. Соавторы А. К. Ильева, В. А. Гескина.

на спектрофотометре «Specord UV-Vis». Обработку полученных данных производили на длине волны 370 нм, при которой метаванадат не поглощает.

Экспериментальные данные потенциметрических измерений в виде зависимости z от $-\lg h$ приведены на рис. 1, где $z = H - h/B$ — среднее число H^+ , связанных с одним $V_4O_{12}^{4-}$; H и B — начальные концентрации водородных и ванадиевых ионов соответственно. Результаты обработки согласуются между собой при условии, что исходный метаванадат находится в виде тетрамера. Эти данные подтверждают выводы работы [1].

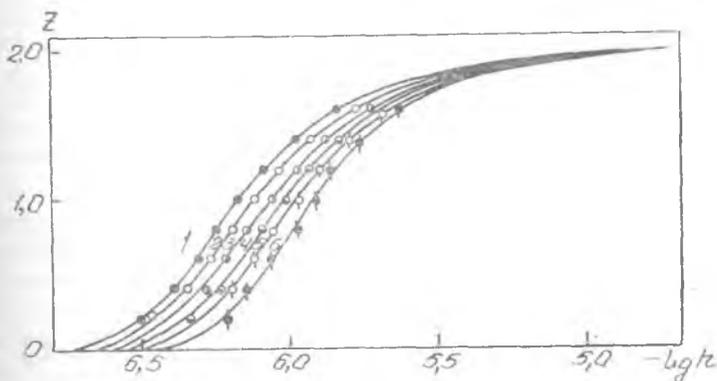


Рис. 1. Кривые образования ионов декаванадата из метаванадата. Исходная концентрация $V_4O_{12}^{4-}$, моль/л: 1—0,05; 2—0,04; 3—0,025; 4—0,02; 5—0,015; 6—0,01

Данные для 0,05—0,01 М растворов обрабатывали по $V_4O_{12}^{4-}$ -иону; более низкие концентрации оказались непригодными для обработки в связи с разбросом экспериментальных точек. Расчет состава комплексов вначале проводили путем сравнения экспериментальных значений $z(-\lg h)$ с нормализованными кривыми $\bar{n}(\lg \bar{a})QP$ по методу Россотти [7] для ряда значений P и Q . Расчеты для $P=4$, $Q=10$ и $P=5$, $Q=10$ показывают близость экспериментальных данных для комплексов вида $V_{10}O_{23}^{6-}$ и $HV_{10}O_{28}^{5-}$. Однако наблюдается систематическое несовпадение расчетных кривых с экспериментальными при больших значениях z , что указывает на присутствие дополнительного комплекса. По этой же причине для расчета методы ядро—звенья и потенциметрической поверхности не подходят.

Идентификацию типов комплексов и их констант далее проводили методом нормализованных кривых Л. Силлена [8], сравнивая экспериментальные данные $\lg B(-\lg h)_z$ с нормализованными

кривыми (рис. 2) в допущении, что образуются два комплекса $V_{10}C_{23}^{6-}$ и $HV_{10}O_{23}^{5-}$. Уравнения образования комплексов:

$$B = b + 2,5kl^{2,5}h^4 + 2,5kKl^{2,5}h^5, \quad (1)$$

$$Bz = 4kb^{2,5}h^4 + 5kKl^{2,5}h^5, \quad (2)$$

где $b = V_4O_{12}^{4-}$; K, kK — константы образования комплексов $V_{10}O_{23}^{6-}$, $HV_{10}O_{23}^{5-}$ соответственно нормализованы к виду:

$$\bar{B} = v^2 + 2,5V^2\bar{h}^4(1 + \bar{h}), \quad (3)$$

$$\bar{B}z = 4v^2\bar{h}^4(4 + 5\bar{h}), \quad (4)$$

где $\bar{B} = B \left(\frac{k}{K^4}\right)^{2/3}$, $V = b^{1/2} \left(\frac{k}{K^4}\right)^{1/3}$ и $\bar{h} = kh$.

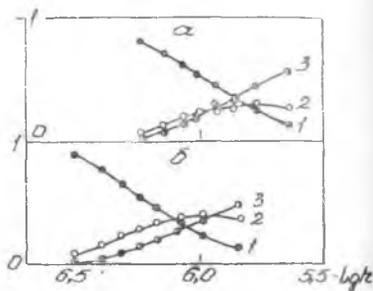
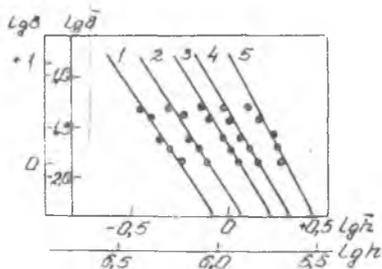


Рис. 2. Совмещение экспериментальных кривых $\lg B(-\lg h)_z$ с нормализованными кривыми $\lg B(\lg h)_z$

Рис. 3. Зависимость состава ванадиевых ионов от $-\lg h$ растворов. B : a — 0,01; b — 0,05 моль/л

Исключением v из (3) и (4) построена зависимость $\lg \bar{B}$ от $\lg \bar{h}$ для разных значений z :

$$\lg \bar{B} = \frac{2}{3} \lg z - \frac{8}{3} \lg \bar{h} - \frac{5}{3} \lg [(4 - 2,5z) + \bar{h}(5 - 2,5z) + \lg(4 + 5\bar{h})]. \quad (5)$$

В положении наилучшего совмещения экспериментальной зависимости $\lg B(-\lg h)$ с нормализованными $\lg \bar{B}(\lg \bar{h})_z$ (рис. 2) найдены константы: $\lg k = 26,62 \pm 0,04$ для иона $V_{10}O_{23}^{6-}$, $\lg Kk = 32,57 \pm 0,04$ для иона $HV_{10}O_{23}^{5-}$.

Используя эти значения констант, мы рассчитали долю каждого иона ванадия, находящегося в равновесном состоянии друг с

другом при различных z . Кривые распределения для концентраций 0,05 и 0,01 моль/л $V_4C_{12}^{4-}$ приведены на рис. 3.

Для этих значений концентраций сняты спектры поглощения. Зависимость коэффициента поглощения ϵ от z приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что для 0,05 М раствора до $z=0,45$ значения ложатся на прямую, что говорит об образовании одного продукта. Но в разбавленном растворе получается выпуклая кривая, свидетельствующая об образовании смеси веществ. Эти данные находятся в согласии с кривыми распределения (рис. 3). Действительно, из кривой (3б) видно, что в 0,05 М растворах обе формы декаванадатов образуются приблизительно в равных количествах. Поэтому разница ϵ -ионов не обнаруживается. В 0,01 М растворах иона $HV_{10}O_{23}^{6-}$ обнаруживается больше, чем $V_{10}O_{28}^{6-}$ (рис. 4, а). Из рисунка также видно, что $(HV_{10}O_{23}^{6-}) < \epsilon(V_{10}O_{28}^{6-})$. Вышеизложенное убеждает, что делать заключение о видах ионов, существующих в растворе, только по спектрофотометрическим измерениям надо с осторожностью.

На основании проделанной работы можно прийти к выводу, что ионы $V_{10}C_{23}^{6-}$ и $HV_{10}O_{28}^{6-}$ возникают одновременно, а не последовательно, как это следовало бы ожидать. Этот факт и медленное установление равновесия между ванадат- и декаванадат-ионами свидетельствуют о том, что данный процесс не одностадийный. Действительно, из четырехъядерного метаванадата десятиядерный ванадат может возникнуть не простым укрупнением, а перестройкой исходных форм.

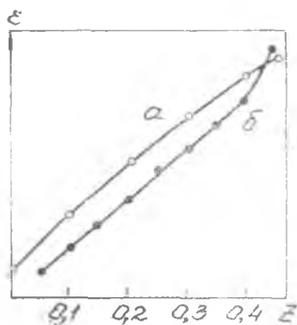


Рис. 4. Зависимость средних коэффициентов поглощения растворов ϵ от z . $\lambda=370$ нм. В: а — 0,01; б — 0,05 моль/л

ЛИТЕРАТУРА

1. Chauveau F. // *Bul. Soc. chim. France*. 1960. V. 5. P. 810.
2. Сайников Ю. И., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. // *Журн. неорг. хим.* 1963. Т. 8, вып. 4. С. 923.
3. Sillen L. G. // *Acta chem. Scand.* 1954. V. 8. P. 318.
4. Морачевский Ю. В., Беляева Л. И. // *Журн. аналит. хим.* 1956. Т. 11, вып. 6. С. 672.
5. Schiller K., Thilo E. // *Z. anorg. Chem.* 1961. Bd. 310. S. 261.
6. Ильцова А. К., Рахимбекова Х. М. // *Коорд. хим.* 1979. Т. 5, вып. 3. С. 375.
7. Rosotti F., Rosotti H. // *Acta chem. Scand.* 1956. V. 10. P. 957.
8. Sillen L. G. // *Ibid.* 1956. V. 10. P. 803.

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>

ПОЛИМЕРНЫЕ ФОСФАТЫ

МОДИФИКАЦИИ МЕТАФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ИХ ИК-СПЕКТРЫ¹

Метафосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ² отличается способностью образовывать большое число модификаций, из которых в литературе описаны стеклообразная и кристаллические формы (β , γ , δ), сопровождаемые в некоторых случаях аморфной фазой (обозначения по [1, 2]). Этот перечень не исчерпывает всех модификаций, полученных в различных условиях и из различных исходных веществ [2]. Строение их до сих пор изучалось только косвенными методами: светорассеяния, хроматографии и т. п. Волновые числа полос поглощения в спектрах $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, cm^{-1} :

γ	β	Аморфный	Стеклообразный	Интерпретация
1295 о.с.	1350 пл.	1285 о.с.	1290 о.с.	
1272 ср.	1310 сл.	—	—	$\nu_{as}\text{PO}_2$
1240 с.	1260 о.с.	1240 пл.	—	
1212 с.	1207 ср.	—	—	
1170 сл.	1160 пл.	1140 пл.	1150 пл.	
1123 с.	1120 о.с.	1090 с.	1100 о.с.	$\nu_s\text{PO}_2$
1100 с.	—	—	—	
1067 пл.	—	—	—	
1042 ср.	1070 о.с.	—	—	
1010 о.с.	—	—	—	$\nu_{as}\text{PO}_3$
1000 пл.	—	1020 с.	—	
903 о.с.	945 о.с.	920 о.с.	920 с.	
810 ср.	792 ср.	790 сл.	—	
760 ср.	750 ср.	750 сл.	750 пл.	$\nu_s\text{PO}_3$
740 ср.	720 ср.	—	—	
715 сл.	680 сл.	—	—	
620 сл.	—	—	—	Колебания цепи
580 ср.	595 пл.	—	—	
570 ср.	560 с.	—	—	

¹ Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 10. С. 1812—1814. Соавторы Б. А. Кумников, Э. В. Полетаев, М. А. Дыканбаев.

² Речь идет о дегидратированных фосфатах кальция, аналитический состав которых описывается приведенной условной формулой.

550 пл.	—	—	—	δPO_2
535 о.с.	—	—	—	
525 пл.	517 о.с.	520 пл.	—	
495 о.с.	—	490 о.с.	500 о.с.	
465 ср.	468 о.с.	—	—	
438 с.	440 пл.	—	—	

В настоящей работе получены и качественно интерпретированы инфракрасные спектры поглощения ряда модификаций $Ca(PO_3)_2$, образующихся при обезвоживании $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ нагреванием. Последний процесс описан в литературе [1, 2]. Для идентификации кристаллических форм $Ca(PO_3)_2$ использованы рентгенографические данные³, приведенные в [3].

При нагревании $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ теряет сначала кристаллизационную воду, а затем последовательно две молекулы воды из групп P—OH (рис. 1, а). Выше 380—400 °С вещество превращается в метафосфат кальция. Дебаеграмма показала, что этот продукт представляет собой β - $Ca(PO_3)_2$ [1, 3]. При 970 °С вещество плавится. После закалки расплава образуется стеклообразный метафосфат, который для краткости будем обозначать как α - $Ca(PO_3)_2$. Нагревание этого продукта сопровождается экзотермическим эффектом при 685 °С (рис. 1, б), являющимся результатом превращения стеклообразного вещества в кристаллический β - $Ca(PO_3)_2$.

Таким образом, возможен следующий цикл превращений:



Для полученных α - и β -модификаций $Ca(PO_3)_2$ были записаны ИК-спектры поглощения (рис. 2, в, г) на спектрофотометре UR-10. Вещества готовили в виде таблеток в КВг (1,5 мг на 300 мг) или растиранием с вазелиновым маслом.

Названные модификации наиболее устойчивы из известных для $Ca(PO_3)_2$. Менее устойчивы γ - $Ca(PO_3)_2$ и «аморфная фаза» [1, 2]. Чтобы синтезировать последние модификации и избежать перехода их в устойчивую β -форму, мы получили метафосфат при возможно низкой температуре, обезвоживая $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в вакууме. 5 г вещества в колбе, вакуумированной до 1 мм рт. ст., нагревали до 310 °С (оптимальная температура). После выдержки в течение 15 мин образовался рентгеноаморфный порошок, спектр которого (рис. 2, г) подобен спектру стеклообразного α - $Ca(PO_3)_2$, полученного закалкой соответствующего плава (рис. 2, в). Однако по внешнему виду они различны. Можно полагать, что полученное аморфное вещество соответствует описанному в литературе «аморф-

³ Рентгенофазовый анализ проведен А. Е. Шаламовым.

ной фазе или аморфному материалу [1], которые обнаружены в виде примеси к кристаллическим модификациям.

Имея в виду, что стеклообразный α - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ при 685°C кристаллизуется в β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (рис. 1, б), мы записали термограмму полученного аморфного вещества (рис. 1, в). Она также выявила экзотермическое превращение, но при более низкой, чем для α -формы, температуре (420°C). Дальнейшее нагревание приводит к очень слабому эндотермическому эффекту в интервале 500 — 600°C .

Дебаеграммы показали, что при 420°C образуется еще одна кристаллическая модификация — γ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, полученная ранее, но не из аморфного метафосфата, а нагреванием в различных условиях монофосфата [2] или кислого пирофосфата [1] кальция до температуры не выше 400°C . Небольшой эндозффект в интервале 500 — 600°C соответствует переходу неустойчивого β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ в стабильный β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

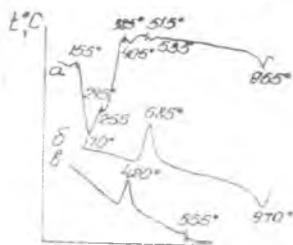
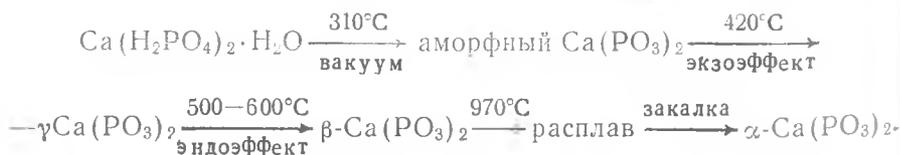


Рис. 1. Термограммы (дифференциальная запись) фосфатов кальция: а — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б — стеклообразного $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; в — аморфного $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Рис. 2. ИК-спектры поглощения $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; а — γ' ; б — β ; в — стеклообразного; г — аморфного

Таким образом, последовательность превращений метафосфата кальция при нагревании может быть представлена в виде схемы



Если из исходного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не удалять воду при низкой температуре, то неустойчивые аморфная и γ -модификации образуются лишь частично или совсем не обнаруживаются. В конечном продукте тогда преобладает стабильная β -форма, а на термограмме не наблюдается экзотермических эффектов кристаллизации (рис. 1, а). По-видимому, они находятся в этом случае при более низких температурах и маскируются поглощением тепла при обезвоживании. Необходимо отметить, что температура начала экзoeffекта непостоянна и зависит от степени обезвоживания исходного вещества или скорости его нагревания.

ИК-спектры поглощения (рис. 2) разрешают сделать некоторые выводы о строении полученных метафосфатов. ИК-спектр γ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (рис. 2, а) является, по-видимому, среди спектров метафосфатов наиболее сложным. Известно [4, 5], что наиболее надежно в этих спектрах идентифицируются частоты симметричных колебаний $\nu_s \text{POP}$. В этом интервале в спектре γ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ находятся четыре полосы 715, 740, 760 и 810 cm^{-1} . Расстояние между ними больше, чем можно ожидать для расщепления колебаний аниона в кристаллическом поле. Так, даже для антисимметричных колебаний в спектре $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ оно не превышает 10—15 cm^{-1} . Поэтому указанное расщепление можно отнести за счет взаимодействия в цепочке иона метафосфата.

В интервалах $\nu_{as} \text{POP}$, $\nu_s \text{PO}_2$ и $\nu_{as} \text{PO}_2$ обнаружено также по четыре полосы, о которых можно сказать то же, что и о частотах $\nu_s \text{POP}$.

Таким образом, наличие четырех полос в каждом из указанных интервалов может быть обусловлено наличием четырех групп PO_3 в повторяющемся элементе конденсированного фосфатного аниона в составе γ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Он может быть либо циклическим, либо цепеобразным, хотя для последнего случая трудно представить подходящую форму.

Строение стабильного β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ не должно существенно отличаться от строения γ -формы, так как тепловой эффект превращения $\gamma \rightarrow \beta$ невелик (рис. 1, а, в). Поскольку число линий в спектре при этом уменьшается, то, очевидно, при фазовом переходе симметрия аниона повышается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill W. Z., Zandricks S. B., Fox E. J., Gady J. G. // *Industr. and Eng. Chem.* 1947. V. 39. P. 1667.
2. Morin C. // *Bul. Soc. Chim. France.* 1961. V. 5. P. 1717.
3. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.
4. Steger E. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1958. Bd. 294. S. 146.
5. Bues W., Gehrke H. W. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1956. Bd. 288. S. 291.

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ АМОРФНОМ ФОСФАТЕ МАГНИЯ¹

При термической дегидратации однозамещенных ортофосфатов многих двухвалентных металлов, в том числе кальция и магния, часто отмечают образование аморфного продукта [1, 2]. Однако ни свойства, ни строение этих фосфатов подробно не исследовались. Ван Везер считает [3] их либо кислыми стеклами, либо мелкодисперсными аморфными веществами, подобными углеродистой саже.

Ранее [4] нами показано образование в качестве одного из промежуточных продуктов при термической дегидратации монозамещенного ортофосфата магния рентгеноаморфного фосфата. Замечено, что ИК-спектр аморфного фосфата и хроматографическое поведение аналогичны таковым для плавленого метафосфата магния. Этот факт позволяет думать, что плавленый и аморфный фосфаты имеют сходство в строении. В настоящей статье приводятся результаты детального изучения этих фосфатов методами хроматографии и ИК-спектроскопии.

При нагревании $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot aq$ аморфный продукт образуется почти одновременно с кислым пирофосфатом при довольно низкой температуре. Наилучшими условиями его получения является обезвоживание соли в вакууме. При этом нами опробованы различные варианты проведения опытов: изменение температуры, продолжительности нагревания соли, применение двухступенчатого нагрева.

Плавленные соли метафосфатов кальция, магния и натрия получали из соответствующих монозамещенных ортофосфатов путем нагревания их до температуры на 30—40° выше точки плавления. После выдерживания солей при данной температуре в течение 15—20 мин плавы выливали на охлажденный стальной противень. В результате получали рентгеноаморфные стекловидные продукты.

Низкотемпературные аморфные и плавленные продукты анализировали ИК-спектроскопически, хроматографически и микроскопически. Остаточное содержание воды определяли дериватографическим методом.

Для проведения хроматографического анализа тонко измельченные образцы фосфатов обрабатывали водой в течение времени, необходимого для его растворения. Так, продукт, прогретый при 200 °С, полностью растворялся за 2 ч. Остальные образцы полностью в воде не растворялись и поэтому их переводили в раствор с помощью катионообменника КУ-2 в водородной форме [5]. Увели-

¹ В кн.: *Физико-химические исследования фосфатных, боратных и алюмосиликатных систем*. Алма-Ата, 1973. С. 37—42. Соавторы А. К. Ильясова, Р. А. Гескина.

чение контакта смолы с веществом от 1 до 3 ч отражалось только на интенсивности пятен, но не изменяло качественную картину хроматограмм. Во всех случаях нерастворившийся остаток со смолой отфильтровывали. Для перевода получившихся в результате контакта образцов со смолой фосфатных кислот в натриевые соли раствор нейтрализовали содой до pH 7. ИК-спектры образцов снимали на спектрометре UR-10 в таблетках с КВг.

Нагревание монозамещенного ортофосфата магния в условиях вакуума

№ опыта	Стадия нагревания				Остаточное содержание H_2O , %	Температура кристаллизации, °C	Микроскопический анализ
	I		II				
	t, °C	продолжительность, ч	t, °C	продолжительность, ч			
1	200	4	—	—	10,47	560	Изотропные кристаллы
2	310	3,5	—	—	3,31	665	То же
3	340	3	—	—	4,09	600	Изотропные, примесь $Mg_2P_4O_{12}$
4	400	1,5	—	—	1,60	610	То же
5	200	4	300	0,5	5,84	550	Изотропные, однородные
6	200	4	350	1,0	4,64	600	То же, примесь $Mg_2P_4O_{12}$
7	310	10	—	—	2,93	600	80 % изотропных кристаллов

В таблице приводятся результаты по получению аморфного продукта в вакууме. Как видно, повышение температуры до известного предела мало влияет на количество воды, оставшейся в продукте (опыты № 2 и 3). Сравнение опытов № 2 и 7 показывает, что увеличение продолжительности нагревания от 3,5 до 10 ч незначительно уменьшает содержание воды (3,3—2,93 %). При повышении температуры до 400 °C (опыт № 4) фосфаты переходят в кристаллический нерастворимый тетраметафосфат магния, что можно видеть при сравнении ИК-спектров, приведенных на рис. 1 (кривые 1—3).

Одномерная хроматограмма образца, прогретого при 200 °C, показывает наличие шести видов полифосфатов. Этот продукт содержит 10,47 % воды, что по валовому составу соответствует смеси кислого пирофосфата и ортофосфата ($MgH_2P_2O_7$ содержит 8,99 % H_2O). Однако распределение интенсивности пятен указывает, что в нем содержатся приблизительно равные количества орто-, пиро- и три-, значительно меньше тетра-, пентаполифосфатов и следы гексаполифосфата.

Хроматографическое поведение продуктов опытов № 2—7 одинаковое, при повышении температуры появляются высокополимерные фосфаты. Менее всего в этих продуктах ортофосфатного аниона, обнаружено значительное количество короткоцепочечных полифосфатов с содержанием фосфора в цепи 2—6 атомов. Высокополимерные фосфаты проявляются в виде пятна, недвигающегося от стартовой точки. Промежуточные фосфаты с количеством атомов фосфора в цепи больше 6 имеют непрерывный хвост, идущий от стартовой точки. Таким образом, увеличение температуры от 200 до 300 °С приводит к процессу интенсивной конденсации фосфатов в высокомолекулярные соединения. При этом средняя степень полимеризации, рассчитанная по содержанию OH^- -групп, возрастает от 2 до 6 атомов в молекуле.

Двумерное хроматографирование показывает, что образец № 1 не содержит кольцевых фосфатов, а в продуктах № 2—7 они имеют вид следов триметафосфата. Хроматографическое поведение стекол плавленных метафосфатов кальция и магния оказалось аналогичным описанным выше низкотемпературным аморфным продуктам (образцы № 2—7). Разница заключалась лишь в том, что высокополимерная часть на хроматограммах фосфатных стекол по интенсивности окраски пятен значительно преобладает над низкополимерными фосфатами. Как и низкотемпературные аморфные фосфаты, полученные при температуре не менее 310 °С, фосфатные стекла имеют кольцевые формы. Согласно результатам хроматографирования, стекла метафосфата кальция содержат колец больше, чем стекла фосфата магния. В аморфном продукте количество кольцевых фосфатов незначительное.

Несколько неожиданным является наличие короткоцепочечных фосфатов на хроматограммах плавленных образцов метафосфатов кальция и магния. При соотношении окислов $\text{MeO} : \text{P}_2\text{O}_5$, равном 1 (R), эти фосфаты могут образовываться в случае присутствия OH^- -групп. Получение действительной картины состояния фосфатных анионов в стеклах представляет сложную задачу, так как существующие методы анализа полифосфатов, такие, как потенциометрический, хроматографический, связаны с растворением и поэтому могут дать только относительные данные. Имеются ли OH^- -группы в плаве — это вопрос, требующий выяснения. Возможно, определяемые вышеназванными методами они возникают при соприкосновении стекла с растворителем. Это тем более вероятно, так как известно, что охлажденный плав способен поглощать OH^- -группы из воздуха. Можно допустить их отсутствие в стеклах, поскольку конечные связи могут удовлетворяться катионами, высвобожденными за счет образования точек разветвления. Нельзя исключить также наличие в стеклах кольцевых фосфатов.

Судя по хроматограммам, в стеклах содержится приблизительно

по 20—30 % короткоцепочечных фосфатов. В пересчете на содержание воды при средней длине цепи $n=6$ это составит 2,1 %, что должно отражаться при дериватографировании стекла. Однако кривая потери веса стекла при дериватографировании идет параллельно оси абсцисс (рис. 2, кривая 1). Согласно этим данным, можно предположить, что наличие на хроматограммах стекол короткоцепочечных фосфатов объясняется гидролитическим расщеплением высокополимеризованных фосфатных молекул, которое может

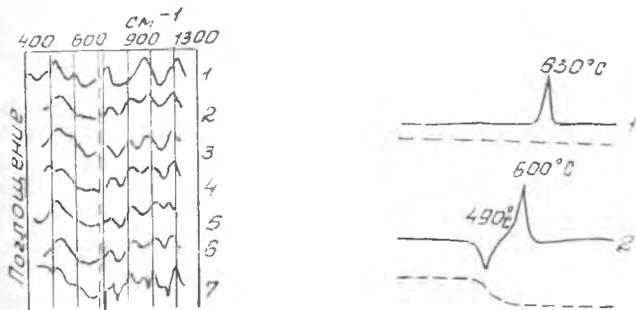


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — $Mg_2P_4O_{12}$; 2 — аморфных фосфатов магния опытов № 2, 3, 5—7; 3 — продукта опыта № 4; 4 — стекло плавляемых метафосфатов кальция и магния; 5 — продукта опыта № 1; 6 — низкотемпературного аморфного фосфата магния и стекла плавяемого фосфата кальция, отмывших водой; 7 — соли Грэма

Рис. 2. Термограммы: 1 — стекла плавяемого фосфата магния; 2 — продукта опыта № 2

протекать в процессе перевода фосфата в раствор либо хроматографирования. Кроме этого, следует учесть, что воздействие растворителя на стекла и аморфные фосфаты должно представлять сложную картину. С одной стороны, стекло фосфатов кальция и магния малорастворимо, с другой — саморастворение сопровождается гидролитическим расщеплением фосфата и, возможно, также реакциями диспропорционирования. Эти стекла полностью растворяются за продолжительное время. При этом характер продуктов деполимеризации будет сильно зависеть от температуры и продолжительности термообработки, способа охлаждения и множества других факторов.

S. Ohaski, Van Waser [6] подвергали двумерному хроматографированию плав метафосфата кальция при 1400°C в течение 2 ч. При этом 98 % фосфата остается на стартовой точке и только 1,5 % подвергается гидролизу с образованием ортофосфатной формы.

Это несоответствие с нашими результатами, очевидно, объясняется разными условиями экспериментирования. Как известно, сте-

пень полимеризации фосфатов зависит от температуры и продолжительности нагревания. Без учета этих факторов для одной и той же соли можно получить несовпадающие между собой результаты, а следовательно, трактовать их по-разному. Кроме того, при повышении температуры нагревания метафосфатов [7] происходит отщепление пятиоксида фосфора.

При хроматографировании соли Грэма в отличие от стекол фосфатов кальция и магния проявляется несколько пятен (3—4) кольцевых фосфатов, которые описаны в работе [8]. Чтобы основное количество полифосфатов состояло из цепей с 3—6 атомами фосфора, вполне достаточно 2—3 % воды, имеющейся в низкотемпературном аморфном продукте. Несмотря на существенное различие в составе кислого аморфного материала и стекол метафосфатов кальция и магния, поразительно проявление сходства во многих отношениях. Оба они кристаллооптически представляют прозрачные стеклообразные вещества, изотропные, с близкими показателями преломления: для низкотемпературного аморфного фосфата $n = 1,526$, для плава — 1,500.

Кристаллизация стекла $Mg(PO_3)_2$ в циклический тетраметафосфат происходит при 680 °С. В аморфном материале этот процесс протекает с несколько меньшей затратой энергии, но в тех же температурных пределах (рис. 2, дериватограммы 1 и 2). При чем температура кристаллизации меняется в зависимости от степени полимеризованности продукта (см. табл.).

ИК-спектры аморфных фосфатов магния, полученных при температурах 310—340 °С, почти идентичны таковым для стекол фосфатов кальция и магния (см. рис. 1, спектры 2, 4). Образец, полученный при 200 °С, имеет другой вид спектра (рис. 1, спектр 5): полоса при 740 cm^{-1} довольно узкая, а максимум колебания $\nu_{as} PO_2$ находится в длинноволновой области (1280 cm^{-1}). ИК-спектроскопические данные низкотемпературных аморфных фосфатов хорошо согласуются с их хроматограммами. Так, продукт, прогретый при 200 °С, не содержит длинных цепочечных фосфатов и на его ИК-спектре отсутствует коротковолновое колебание при 1300 cm^{-1} . И наоборот, продукт, полученный при 310 °С и содержащий длинноцепочечные фосфаты, на ИК-спектре, имеет указанное коротковолновое колебание.

Далее было замечено, что после обработки водой аморфных низкотемпературных фосфатов магния в ИК-спектрах происходило как бы «растворение» коротковолновой части колебаний. То же самое наблюдается со стеклом фосфата кальция. Спектры отмытого стекла $Ca(PO_3)_2$ и аморфного низкотемпературного фосфата магния имеют почти одинаковый вид (рис. 1, спектр 6). При растворении в воде на ИК-спектрах исчезает коротковолновая часть колебаний $\nu_s PO_4$ при 800 cm^{-1} , а также колебания $\nu_{as} PO_2$ при

1300 см^{-1} несколько смещаются в сторону длинных волн. Спектр отмытых продуктов напоминает таковой для продукта, полученного при 200—210 °С (рис. 1, спектр 5), не содержащего высокополимерного фосфата. Известно, что коротковолновые колебания характерны для длинноцепочечных молекул. Это было неожиданным, так как в раствор должны были бы переходить вначале короткие фосфаты.

Представляло интерес выяснить, не относятся ли эти высокочастотные поглощения к колебаниям Р—О в точках разветвления. В работе [9] показано, что при растворении стекол в воде в первую очередь гидролитически расщепляются связи в точках разветвления. Е. Thilo с соавт. [10] показали образование колец при гидролитическом расщеплении скрученных цепочечных фосфатов. По аналогии можно предположить, что наблюдающиеся при хроматографировании аморфных фосфатов и стекол кольца получились в результате гидролитического расщепления точек разветвлений, ибо в них имеются наибольшие пространственные возможности для замыкания колец.

Обработку полифосфатных продуктов водой проводили путем выдерживания их тонкоизмельченных порошков в воде в течение нескольких суток. Нерастворившуюся часть отфильтровывали и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Плав метафосфата кальция при растворении в воде размягчался, превращаясь в чрезвычайно вязкую массу, так же, как соль Грэма. Плав метафосфата кальция растворялся медленно и размягчался в незначительной степени. Это различие в поведении стекол фосфатов кальция и магния по отношению к воде проявлялось и в характере ИК-спектров, и в хроматографическом поведении. Спектр стекла фосфата магния в отличие от фосфата кальция очень мало изменился. На его хроматограмме в меньшей степени проявлялись кольцевые фосфаты.

На основании анализа наших результатов и сопоставления полученных сведений с литературными о свойствах соли Грэма и других фосфатных стекол можно высказать мнение о том, что низкотемпературный аморфный фосфат образовался в результате сцепления отдельных кислых молекул в основном в беспорядочную структуру, где недостаточная подвижность молекул в силу низкой температуры создает обстановку скованности и неравномерности распределения зарядов в ходе выделения молекул воды. Все это способствует образованию агрегатов, неодинаковых как по размеру, так и по составу. Аналогичный механизм, по-видимому, имеет стеклообразование из плавленого метафосфата. При быстром охлаждении расплава фосфатные частицы, находящиеся в беспорядочном движении, теряют подвижность. Это приводит к беспорядочному сцеплению частиц в полимеры разнообразных и несим-

метричных больших групп ценной и слонстой структуры, как это представляет G. Hagg [11]. Именно в таких стеклах могут находиться различные типы связей РО, например точки разветвления и концевые. Значительное влияние должны оказывать при перестройке стекол катионы, их заряд, размер и характер связи Ме—О. Возможно, этим объясняется различие ИК-спектров стекол $Mg(PO_3)_2$, $Ca(PO_3)_2$ и $(NaPO_3)$ (см. рис. 1, спектры 4, 7), хотя хроматографически анионы этих стекол различаются незначительно.

Выводы

Проведенное исследование низкотемпературного аморфного фосфата магния позволяет считать, что последний в основном состоит из низкомолекулярных фосфатов в противоположность плавляемому фосфату магния, состоящему из высокополимерных единиц. Однако принципиальной разницы между этими фосфатами нет ни в их построении, ни в условиях возникновения. В том и другом случае принцип построения исходит из скованности движения молекул и хаотичности зацепления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morin C. // *Bul. Soc. Chem. France*. 1961. V. 10. P. 1717.
2. Hill W. G., Hendricks S. B., Fox E. J., Cady J. G. // *Ind. Eng. Chem* 1946. V. 3. P. 38.
3. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.; ИЛ, 1962. С. 549.
4. Бектуров А. Б. и др. // *Изв. АН КазССР. Сер. хим.* 1968, № 2. С. 1.
5. Осборн Г. Синтетические ионообменники. М.: ИЛ, 1964.
6. Ohaski S., Van Waser J. R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 830.
7. Урих В. А. и др. // *Изв. АН КазССР. Сер. хим.* 1971. № 5. С. 1.
8. Van Waser J. R., Karl-Kroup E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 1772.
9. Strauss U. P., Smith E. H., Wineman P. Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 3935.
10. Thilo E., Schultz G., Wichmann E. M. // *J. anorg. allg. Chem.* 1953. V. 272. P. 182.
11. Hagg G. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 3, N 42. P. 363.

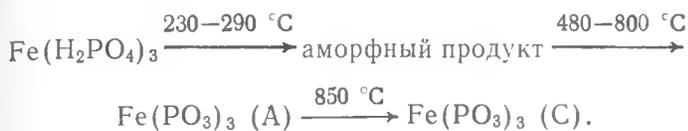
К ИЗУЧЕНИЮ ПОЛИФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА¹

В связи с развитием кислотно-термических методов получения полифосфатных удобрений представляло интерес изучение растворимости продуктов, образующихся при дегидратации монозамещенного ортофосфата железа.

Исследование термических превращений монозамещенного ор-

¹ В кн.: *Химия и технология минеральных удобрений и природных солей*. Алма-Ата, 1969. С. 54—58. Соавторы А. К. Ильясова, М. М. Кентаева.

то фосфата железа проводилось D. Uvoire [1], который установил следующую схему превращения:



Согласно [1], распад начинается при температуре около 230°C и дает постепенно обезвоживающийся аморфный продукт. Кристаллизация начинается при 480°C , образуется смесь двух видов ангидридного фосфата: один из них $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3 (\text{A})$ является циклическим тетраметафосфатом, другой $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3 (\text{C})$ — цепочечным подфосфатом, описанным E. Thilo [2]. Однако ими не изучена природа промежуточного аморфного продукта, нет данных по растворимости продуктов термической дегидратации монозамещенного ортофосфата железа.

В настоящей статье приведены итоги более детального изучения процесса термических превращений и растворимости продуктов дегидратации $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Для выяснения природы синтезированной соли и продуктов термической дегидратации наряду с химическим анализом были использованы термогравиметрический, ИК-спектроскопический, рентгенографический, хроматографический, кристаллооптический.

Дериватограммы записывали на дериватографе системы МОМ (Венгрия). ИК-спектры снимали в таблетке с КВг на спектрометре УР-10. Рентгенографическое исследование проводили методом порошка на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Кристаллооптический анализ осуществляли иммерсионным методом. Нагретые продукты подвергали хроматографическому анализу по методу Крупа [3]. Образцы выщелачивали водой и 1 н. HCl . Полученные растворы нейтрализовали 1 н. NaOH и добавляли 0,5 н. Na_2S . Выпавший осадок Fe_2S_3 отфильтровывали, а фильтрат наносили на бумагу для хроматографирования.

Монозамещенный ортофосфат железа получали следующим образом: к фосфорной кислоте (уд. вес. 1,725) при постоянном помешивании прибавляли небольшими порциями порошок окиси железа при соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$, равном 4—5. Полученную массу нагревали до получения прозрачного раствора, который упаривался на водяной бане до начала кристаллизации. Кристаллы были отфильтрованы, отмыты от избытка кислоты ацетоном и этиловым эфиром и высушены на воздухе. Анализ соединения указывает на состав соли $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Найдено, %: Fe_2O_3 22,90; P_2O_5 58,50; H_2O 19,56. Вычислено, %: Fe_2O_3 21,88; P_2O_5 58,37; H_2O 19,75.

Для получения данных растворимости построена кривая зависимости потери веса от температуры (рис. 1). Для этого серию препаратов, одинаковых по весу, выдерживали при разных температурах, °С: 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 в течение 2 ч.

Так как монофосфат железа вспучивается при высоких температурах, предварительно все навески выдерживали при 100 °С в сушильном шкафу в течение 2 ч. При этом удаляли всю кристал-

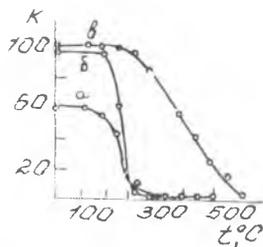
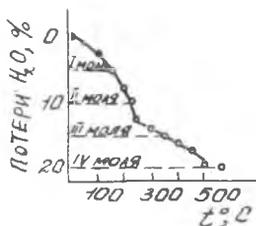


Рис. 1. Зависимость термической дегидратации $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры

Рис. 2. Растворимость продуктов дегидратации монофосфата железа: а — в воде; б — в 1 н. HCl ; в — в растворе цитрата аммония

лизационную воду, и дальнейшее обезвоживание шло спокойно. Затем определяли растворимость продуктов дегидратации в 1 н. HCl , H_2O и растворе цитрата аммония путем выщелачивания 0,5 г вещества в течение 1 ч с 50 мл растворителя. Данные о растворимости изображены на рис. 2.

На рис. 3 приведена дериватограмма исходного монозамещенного ортофосфата железа. Из рис. 1 и 3 видно, что потеря воды до 250 °С происходит быстро, далее дегидратация мгновенно замедлялась, затем ускорялась при 500 °С и заканчивалась лишь при 600 °С. Наблюдаемая потеря веса (21,07 %) на термогравиметрической кривой немного больше теоретической (19,75 %). По [1], это происходит вследствие увлечения небольшого количества фосфорной кислоты водяными парами. Это явление автор считает общим для фосфатов с $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=3$. До 150 °С теряется кристаллизационная вода.

Из рентгенограммы и ИК-спектра (рис. 4, а) видно, что удаление этой воды не изменило строение исходной соли. Наблюдение под микроскопом также показывает, что кристаллы сохранили свою первичную форму.

При 250 °С на дериватограмме наблюдается эндотермический эффект, который сопровождается отщеплением примерно половины конституционной воды. При этом анизотропные кристаллы исходного ортофосфата превратились в изотропные. По потере веса этот

продукт должен представлять собой кислый пирофосфат. Однако в отличие от известных кислых пирофосфатов он не растворяется ни в воде, ни в 1 н. HCl, но растворяется в цитрате аммония. Здесь по-видимому, сказывается влияние связки кислород—железо, которая в отличие от катионов одно- и двухвалентных металлов имеет более ковалентный характер, что в сочетании с многозарядностью катиона железа приводит к громоздкости и малой подвижности всей молекулы. ИК-спектр (рис. 4, б) показывает характерные

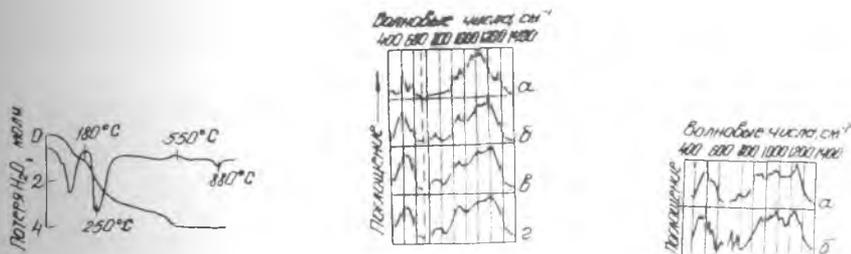


Рис. 3. Дериватограмма $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рис. 4. ИК-спектры продуктов, полученных при температурах: а — 150; б — 250; в — 350; г — плавленого $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$

Рис. 5. ИК-спектры: а — продукта, полученного при 450 °С; б — $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, полученного после экзоэффекта при 800 °С

для пирофосфатов симметричные валентные колебания Р—О—Р-связи. На хроматограмме этого продукта наряду с пиро- проявляется слабое пятно ортоформы, наличие которого обусловливается гидролизом, протекающим в процессе хроматографирования.

В интервале температур 250—450 °С продукт медленно теряет около одной молекулы воды. Образующиеся вещества продолжают оставаться рентгеноаморфными. В отличие от продукта, нагретого при 250 °С, ИК-спектры этих веществ имеют широкую полосу при 730—800 см^{-1} (рис. 4, в). Такая широкая полоса характерна для всех аморфных и стекловидных фосфатов. Стекловидный фосфат железа, полученный путем плавления $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, имеет действительно аналогичный спектр (рис. 4, г). Эта полоса свидетельствует о смешевом составе продуктов, что подтверждается полученными хроматограммами, которые показывают смесь цепных полифосфатов. Однако следует заметить, что хроматографически почти все продукты в основном показывают пирофосфат. В продуктах, нагретых при 350—450 °С, кроме того, проявляются слабые пятна три-, тетра- и высокомолекулярного полимера. Иногда они проявляются в виде хвостов. Пирофосфатные пятна, возможно, являются стабильным

продуктом гидролиза. Хроматограмма плава $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ показала смесь цепных фосфатов и не мигрирующий со старта полимер. Как и у всех плавленных фосфатов, имелись следы кольцевых фосфатов.

Таким образом, аморфный продукт, полученный при 250°C , постепенно превращается в другой аморфный продукт при 450°C . Последний имеет свои отличительные признаки. Показатель преломления у него $N=1,6025$ вместо $1,5955$ у первого продукта. Как было указано, они отличаются ИК-спектром и хроматографическим поведением. Кроме того, второй аморфный продукт менее растворим в цитрате аммония, что видно из кривой растворимости (рис. 2).

Не растворимый в цитрате аммония фосфат железа еще не является кристаллическим $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, а вероятно, более высокомолекулярный, чем тетрамерный полифосфат. ИК-спектры продукта, прокаленного при 350°C , и его нерастворимого остатка остаются аналогичными. В ИК-спектрах активны все колебания для всех полифосфатов, поэтому по спектрам трудно судить о степени полимеризации.

На основании полученных данных нельзя сказать, что мы имеем только два аморфных продукта. Из сопоставления данных о растворимости, потери веса и ИК-спектров можно судить, что первоначально образованный пирофосфат $2\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ далее может конденсироваться не только одноступенчатым путем: $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3 \rightarrow \text{Fe}_4(\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13})_3$, но и одновременно может протекать процесс дальнейшей конденсации до тех пор, пока при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ не будет идти интенсивный процесс обезвоживания с последующей кристаллизацией $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, который по рентгенограмме оказался $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (С) цепочного строения. Следует отметить, что кристаллический полифосфат появляется и в продукте, нагретом при 450°C , что видно из его ИК-спектра (рис. 5, а).

При 880°C наблюдается необратимый эндоэффект. Однако вещество, полученное непосредственно после эффекта по ИК-спектру, не отличается от $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$.

При 1200°C полифосфат железа плавится, превращаясь в очень вязкую массу. Плавленный $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ снова кристаллизуется при 800°C (рис. 5, б). Рентгенографически и по ИК-спектру можно отметить, что он представляет собой полифосфат $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (С).

Растворимость в воде значительно меньше, чем в 1 н. HCl и растворе цитрата аммония. Это объясняется тем, что при действии воды на $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется нерастворимый $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, состав которого был установлен химическим анализом.

Выводы

1. Изучена растворимость продуктов термической дегидратации $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot a\text{q}$ в воде, 1 н. HCl и растворе цитрата аммония.
2. Показано, что промежуточными продуктами дегидратации являются две аморфные фазы, представляющие собой цепочечные полифосфаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uvoire D. F. // *Bul. Soc. chim. fr.* 1961. V. 12. P. 2227—2288.
2. Thilo E., Grunze I. / *Z. anorg. allg. Chem.* 1957. V. 290. P. 223—237.
3. Kroup K. // *Anal. chem.* 1956. V. 28. P. 1091.

О ВЛИЯНИИ ИОНОВ АММОНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ОРТОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ¹

Проведенные ранее исследования по получению сложных азотно-фосфорных удобрений путем введения солей аммония в продукты кислотного разложения природных фосфатов показали, что содержание аммиака в удобрениях сравнительно низкое [1—4]. Однако, несмотря на это, при определенных условиях он повышает количество водно-растворимого фосфора. Например, при введении в реакционную смесь из фосфорита Каратау с серной и фосфорной кислотами небольшого количества сульфата аммония продукт содержит больше половины фосфора в водно-растворимой форме [5]. Образование водно-растворимых фосфатов — результат глубоких превращений, которые претерпевает однозамещенный ортофосфат кальция (основной промежуточный продукт) при нагревании. Вследствие этого получают сложные полифосфаты кальция — аммония, причем, по предположению автора [5], сравнительно короткая полифосфатная цепь имеет концевые группы в виде ONH_2 . Однако в рассмотренном случае не исключено влияние сульфат-ионов, а также остаточной кислотности на растворимость продукта. Кроме того, не исследована сама природа возможного взаимодействия соли аммония с однозамещенным ортофосфатом кальция при нагревании.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия хлористого, а также серноокислого аммония с продуктами дегидратации монокальцийфосфата в зависимости от температуры.

Исследуемую смесь в платиновой лодочке помещали в трубка-

¹ В кн.: *Химия и технология минеральных удобрений и природных солей.* Алма-Ата, 1969. С. 8—13. Соавторы М. К. Ким, Д. З. Серазетдинов.

тую печь с кварцевой жаровой трубой. С одного конца трубу закрывали пористым стеклянным фильтром № 2. Другой же конец соединяли с кварцевым холодильником, из которого через аллонж жидкая фаза попадала в приемную колбу, связанную с водоструйным насосом. Она образовывалась при растворении выделяющихся из реакционной смеси газов в водяном паре или конденсате. Водяной пар для этого подавали в месте соединения жаровой трубы с холодильником. Режим работы водоструйного насоса подбирали таким, чтобы пары воды не попадали в жаровую трубу и, следовательно, не контактировали с реакционной массой. Температуру печи поддерживали постоянной с помощью терморегулятора, описанного ранее [6].

В качестве исходных веществ применяли реактивы хлористого и сернокислого аммония, а также однозамещенный ортофосфат кальция марки «ч. д. а.». Соотношение реагентов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{Cl}$ (в молях) изменялось в пределах 3 : 6; 3 : 3; 3 : 1,5; 3 : 1, а $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 3 : 1. Взаимодействие изучали при температурах 150—500 °С в течение 40—60 мин кинетическим методом по определению соответствующих соединений в газовой фазе или твердом остатке. На рис. 1 приведены кривые нагревания (дифференциальная запись) компонентов и их смеси (3 : 1), из которых следует, что общий ход дегидратации монокальцийфосфата в присутствии хлористого аммония несколько изменяется, хотя температурные границы остаются практически такими же. При температурах 260—270 °С, по-видимому, происходит некоторая возгонка NH_4Cl в смеси. Ход потери веса в системе показан на рис. 2, из которого видно, что независимо от температуры летучих продуктов в смеси больше. Это говорит о том, что взаимодействие начинается уже в области 100—200 °С. В случае хлористого аммония при этом, вероятнее всего, протекает следующий процесс:



При применении сульфата аммония в газовой фазе может быть в основном только пар, хотя не исключено и появление продуктов разложения серной кислоты (в зависимости от температуры) или гипса:



Описанная выше установка позволяла получать необходимые данные непосредственно по мере течения процесса. Например, при взаимодействии монокальцийфосфата с хлористым аммонием путем определения содержания в газовой фазе хлористого водорода

можно вычислить степень связывания аммиака с фосфатной частью. Максимальный выход водно-растворимых продуктов (равнословно степени связывания аммиака) лежит в пределах соотношения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{Cl}$ от 3 : 1,5 до 3 : 1. Последнему составу можно отдать предпочтение вследствие экономии аммиачного реагента и снижения потерь аммиака из-за возгонки NH_4Cl . Максимальная скорость поликонденсации (взаимодействия) наблюдается в течение первых 10 мин. Чем выше температура процесса,



Рис. 1. Кривые нагревания ряда образцов: 1 — хлористый аммоний; 2 — монокальцийфосфат; 3 — смеси 1 и 2 в соотношении 1:3 (моли)

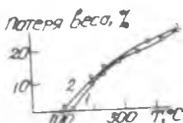


Рис. 2. Кривые потери веса: 1 — монокальцийфосфат; 2 — смесь 1 с хлористым аммонием (3:1)

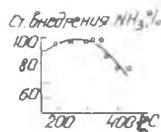


Рис. 3. Зависимость степени внедрения аммиака в полифосфаты от температуры (продолжительность 63 мин)

тем больше скорость реакции. Однако уже при 300—320 °С реакция замедляется, что видно из рис. 3, где кривая проходит через максимум. Это обусловлено тем, что при указанных условиях прочность соединения, образующегося вследствие внедрения аммиака в продукты дегидратации монофосфата кальция, понижается. Хлористый аммоний, будучи уже в газовой фазе (начало возгона при 240—250 °С, рис. 1), начинает все в большей степени выводиться из сферы реакции. Сложный продукт, скорость образования которого в начале процесса была сравнительно высокой, с течением времени теряет аммиак (рис. 4).

Интересно отметить, что количество водно-растворимой формы фосфора изменяется пропорционально содержанию в продукте аммиака. Если для продуктов дегидратации чистого монофосфата кальция в области температур 300—430 °С количество водно-растворимой формы очень незначительно, то в тех же условиях продукт, содержащий аммиак, еще растворим (рис. 5).

Исследование состава продуктов взаимодействия монокальцийфосфата с хлористым аммонием, полученных в разных условиях, методом ИК-спектроскопии² показало, что все они имеют много общего, давая на спектрах полосы поглощения при 1290, 1125, 785, 530 cm^{-1} . Эти частоты хорошо коррелируют со спектрами бинарных

² ИК-спектры записаны и интерпретированы Э. В. Полетаевым.

соединений в системах типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$, которые содержат триметафосфатный анион $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$.

Таким образом, можно полагать, что повышение количества водно-растворимого фосфора в продуктах поликонденсации монокальцийфосфата с солями аммония происходит вследствие образования сложного триметафосфата с двумя катионами — $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$. Для его максимального выхода наиболее благоприятно соотношение реагентов 3 : 1,5—3 : 1. Учитывая возможность об-

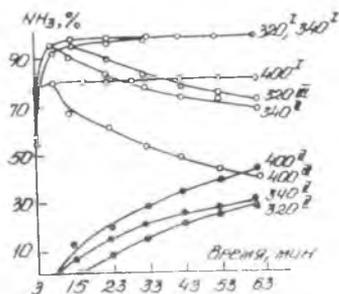


Рис. 4. Изменение содержания аммиака во времени при 320, 340, 400 °С: I — первоначально входящий в полифосфаты; II — выделяющийся вследствие разложения полифосфатов; III — оставшийся в продукте

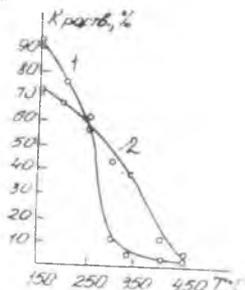
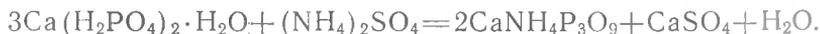


Рис. 5. Зависимость содержания водно-растворимой формы P_2O_5 от температуры (продолжительность 63 мин): 1 — монокальцийфосфат; 2 — смесь 1 с хлористым аммонием (3:1)

разования $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$, мы изучили процесс поликонденсации монокальцийфосфата с сульфатом аммония для шихты с молярным отношением компонентов 3 : 1:



Оказалось, что и в этом случае независимо от аниона аммонийной соли состав продукта не изменился. Это свидетельствует о типичности перестройки полимерных фосфатов при нагревании в триметафосфатные циклы под влиянием двух катионов, из которых один двух-, а второй однозарядный. Аналогичные соединения описаны в литературе для кальция и всех щелочных металлов, включая ион аммония [8], хотя путь получения совсем иной.

Выводы

1. Изучено взаимодействие продуктов дегидратации монокальцийфосфата с хлоридом и сульфатом аммония при различных соотношениях реагентов в интервале 150—450 °С.

2. Показано, что повышение содержания водно-растворимого фосфора по сравнению с продуктами дегидратации чистого монокальцийфосфата независимо от состава шихты обусловлено образованием одного и того же соединения, которое по ИК-спектрам может быть отнесено к триметафосфату $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$, устойчивому до 300—320 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Niehuus H. Пат. ГДР № 7413, 5/VII 1954 г.
2. Marimpietri L. Итальянский пат. № 494155, 5/1 1952 г.
3. Baraas M. D. Пат. США № 2750270, 12/VI 1956 г.
4. Англ. пат. № 798600, 23/VII 1958 г.
5. Дыканбаев М. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1967.
6. Серазетдинов Д. З., Тихонов В. В. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1959. Вып. 2 (16). С. 114.
7. Кручинина А. Д., Серазетдинов Д. З., Полетаев Э. В. // Тез. докл. на Всесоюз. совещании по конденсированным фосфатам. Алма-Ата, 1968. С. 21.
8. Feldman W., Grunze J. // Z. anorg. allg. Chem. 1968. Bd. 360. S. 225.

О КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ НЕКОТОРЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ¹

Получение различных материалов на основе поли- или метафосфатов, а также концентрированных удобрений связано с процессом дегидратации однозамещенных ортофосфатов с последующей высокотемпературной обработкой, вплоть до плавления. В этих условиях, как отмечали некоторые авторы [1—5], наблюдается потеря фосфора вследствие термической диссоциации по схеме $(\text{MPO}_3)_x \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{M}_3\text{PO}_4$, $\text{M}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{M}_2\text{O}$, где М — одновалентный металл.

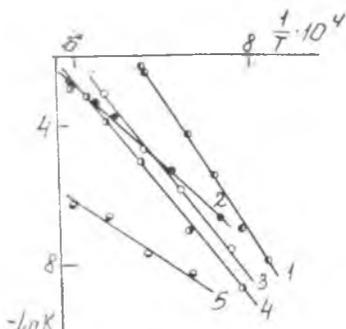
Кинетика двух первых стадий в литературе практически не освещена. Третья была предметом многих исследований, направленных на получение фосфорного ангидрида или фосфорной кислоты [6, 7]. Для решения некоторых технологических вопросов, связанных с получением тех или иных продуктов в форме конденсированных фосфатов, необходимо иметь данные, характеризующие скорость первой стадии диссоциации в зависимости от природы катиона, температуры и других факторов. Эти данные представляют интерес также и для изучения свойств и строения фосфатных расплавов. Если для кристаллических фосфатов уже найдена корреляция между структурой аниона и природой катиона, то для рас-

¹ Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 11. С. 2076—2077. Соавторы В. А. Урих, В. В. Тихонов, Д. З. Серазетдинов.

плавов установление этой взаимосвязи представляет большую сложность.

В настоящем сообщении коротко освещаются вопросы кинетики термической диссоциации фосфатов кальция, магния, алюминия и калия состава $M(PO_3)_x$. Сведения о фосфатах других металлов будут предметом специального сообщения.

Исследования проводили при 900—1400 °С. Скорость реакции диссоциации определяли по изменению веса образца во времени в изотермических условиях. Для удаления из реакционной зоны P_4O_{10} через систему непрерывно продували воздух. Так как изучаемая реакция — гетерогенная, необходимо выявить роль диффузии. Для этого определяли скорость диффузии фосфора в расплавленном метафосфате кальция по формуле $I = D(C_1 - C_2)/\delta$, где I — диффузионный поток, моль · см⁻² · с⁻¹; D — коэффициент диффузии; C_1 — концентрация на границе раздела фаз; C_2 — концентрация в объеме; δ — эффективная толщина диффузионного слоя.



Зависимость K от T^{-1} в реакции метафосфатов: 1 — KPO_3 ; 2 — $Ca(PO_3)_2$; 3 — $Al(PO_3)_3$; 4 — $Mg(PO_3)_2$; 5 — $Ca_2P_2O_7$

Величины C_1 и δ определены экспериментально методом растворения твердого тела (пирофосфата кальция) в жидкой среде (расплав метафосфата кальция). Из закаленного образца го-

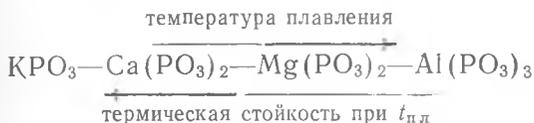
товили шлиф, который анализировали на рентгеновском микроанализаторе MAP-1 с записью кривой изменения концентрации фосфора в диффузионном слое.

При $t = 1000$ °С и $C_2 = 100\%$ $Ca(PO_3)_2$ найдено, что $C_1 = 65\%$ $Ca(PO_3)_2$, а $\delta = 0,028$ см. По этим данным и значению $D = 2,65 \times 10^{-6}$ по [8], диффузионный поток равен $I = 4,64 \cdot 10^{-7}$ моль · см⁻² · с⁻¹. Потеря веса образца в таких же условиях составляет $7,5 \times 10^{-9}$ моль · см⁻² · с⁻¹, что на два порядка ниже. Следовательно, диффузия не лимитирует скорость реакции. Последнее подтверждается также и тем, что все экспериментальные данные хорошо описываются уравнением первого порядка, которое применяется для гетерогенных реакций: $dC/dT = KCS/V$, где K — удельная константа скорости диссоциации. Во всех опытах величина S/V постоянная, что позволило вместо истинной константы в расчетах пользоваться понятием «кажущаяся константа скорости».

Температурная зависимость кажущейся константы скорости диссоциации хорошо описывается уравнением Аррениуса (см. рис.), по которому вычислены энергии активации изучаемых соединений:

Показатель	Ca(PO ₃) ₂	Mg(PO ₃) ₂	Al(PO ₃) ₃	KPO ₃	Ca ₂ P ₂ O ₇
E, ккал/моль	47	65	67	84	35
K в точке плавления	5·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²	2,5·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻³
K _{пл} ⁺ + 200°C	6,8·10 ⁻³	4,1·10 ⁻²	2,7·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³
K _{пл} ⁺ °C	970	1160	1250	810	1350

Из приведенных данных видно, что в точках плавления наиболее устойчив метафосфат калия и менее стоек — алюминия. Интересно, что термическая стойкость при этом для изученных фосфатов возрастает в направлении, которое противоположно ряду их температур плавления:



С другой стороны, судя по константам скорости реакции, видно, что поведение фосфатов в расплаве отражает их строение в твердом состоянии. Так, для катионов Mg и Al характерно образование тетраметафосфатов, которые в расплаве диссоциируют настолько сходно, что соответствующие прямые на рисунке лежат рядом. Что касается фосфатов кальция и калия, то в расплаве сказывается разница строения их цепочек в кристаллах (период идентичности), хотя оба и являются полифосфатами: более изогнутый анион кальциевого фосфата становится менее стойким. Такое своеобразное сохранение ближнего порядка в жидком состоянии свидетельствует о постоянстве влияния катиона как в твердой фазе, так и в расплаве. Это отражено и на рисунке, где все линии выражены четкими прямыми без изломов в точках перехода фаз (плавление).

ЛИТЕРАТУРА

1. Thilo E., Grunze J. // Z. anorg. allg. Chem. 1957. Bd. 290. S. 209.
2. Медведева В. М., Медведев А. А., Тананаев И. В. // Неорг. материалы. 1965. № 1. С. 211.
3. Бектуров А. Б., Серазетдинов Д. З., Кушников Ю. А., Полетаев Э. В., Дивненко С. М. // Журн. неорг. хим. 1968. Т. 13. С. 41.
4. Frear G. L., Deese E. F., Lekorte J. W. // Ind. Eng. Chem. 1944. V. 36. P. 835.
5. Hill W. L., Faust G. T., Reynolds D. S. // Amer. J. Sci. 1944. V. 242. P. 457.
6. Ваггаман В. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. М., 1957.
7. Вольфович С. И., Азиев Р. Г. // Тезисы докл. на Всесоюз. совещании по фосфатам. М., 1966. С. 19.
8. Henderson J., Vang L., Derge G. // Trans. Metall. Soc. AIME, 1961. V 221. P. 561.

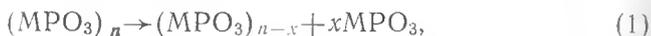
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФОСФАТОВ

I. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В системах $M_4P_2O_7-(MPO_3)_n$, где M — одновалентный металл, образуется непрерывный ряд полифосфатов со степенью полимеризации n от двух до десятков тысяч и более [1]. В условиях высоких температур эти соединения испаряются [2], переходя в газовую фазу в виде мономеров MPO_3 [3—5].

Данная работа посвящена изучению механизма термической деструкции полифосфатов щелочных металлов. Исследования проводили кинетическим методом в интервале температур 950—1200 °С на описанной ранее установке [3]. В качестве объектов использовали фосфаты цезия и лития как полярные представители ряда щелочных металлов. Образцы с различной величиной n синтезировали из соответствующих метафосфатов и карбонатов.

Простая структура молекул в паре по сравнению с исходным полифосфатом свидетельствует о том, что парообразованию предшествует деполимеризация в конденсированной фазе. Этот процесс, представленный общей схемой

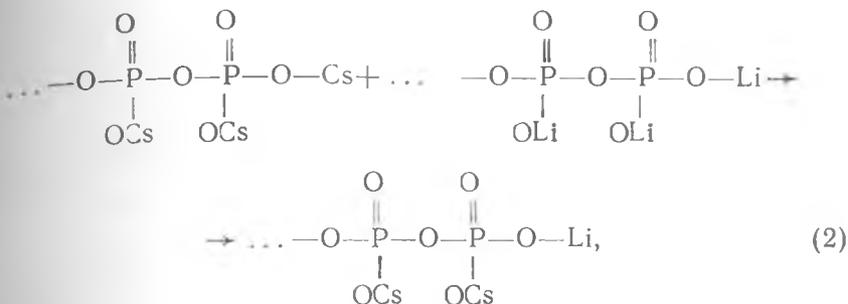


может протекать за счет выделения мономерных молекул из середины полифосфатной цепи с разрывом двух связей $P-O$ либо путем отщепления концевой группы MPO_3 с диссоциацией только одной связи. Энергия активации в первом случае, очевидно, значительно выше.

Кроме того, крайние мостиковые связи $P-O$ всегда длиннее, а следовательно, слабее срединных. Для триполифосфата натрия, например, длина срединной мостиковой связи составляет 1,61—1,62 Å, а крайней — 1,67 Å [6]. Ослабление крайних мостиковых связей $P-O$ по сравнению со срединными благоприятствует деполимеризации по концам полимерных цепей. Интересно, что гидротермическая деструкция полифосфатов осуществляется также по концам полимерных молекул [7].

Плотность отрицательного электрического заряда на концевой группе полифосфатной цепи выше, чем на любой срединной. Поэтому при введении в расплав индивидуального полифосфата, например $CsPO_3$, ионов с большей, чем у катионов матрицы, поляризующей способностью, например Li^+ , произойдет обменная реакция

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1980. № 3. С. 10—14. Сочетатели В. А. Синяев, В. А. Урих.



причем ионы Li образуют связи с концевыми группами макромолекул.

В пользу обменной реакции (2) говорят результаты проведенных нами масс-спектрометрических исследований² системы CsPO₃—LiPO₃ при 850 °С, представленные на рис. 1. Как следует из рисунка, в расплаве вплоть до 8,5 мол.% LiPO₃ отсутствуют какие-либо значительные взаимодействия между компонентами. Согласно диаграмме состояния системы CsPO₃—LiPO₃ [8], в названной области образуются твердые растворы, т. е. кристаллизация образцов не ведет к выделению индивидуальных полифосфатов цезия и лития.

Поскольку степень ковалентности связи металл—кислород у лития больше, чем у цезия (соответственно 8 и 16%), длина связи P—O(Li) в модифицированных образцах увеличивается, а на фосфоре возрастает положительный заряд. Это, в свою очередь, ведет к смещению электронной плотности крайней мостиковой связи P—O ближе к фосфору, а следовательно, к укорачиванию и упрочнению связи. В соответствии с этим термическая стойкость полифосфата цезия, модифицированного LiPO₃, должна возрастать по мере увеличения концентрации модификатора.

Действительно, в системе CsPO₃—LiPO₃ (рис. 2, а) скорость испарения, а значит, и скорость деполимеризации, падает с увеличением содержания LiPO₃ вплоть до 8,5 мол.%. Дальнейшее увели-

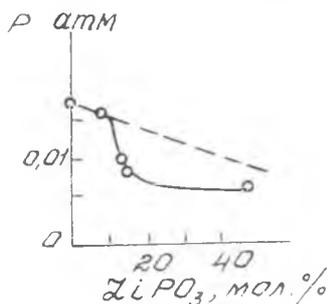


Рис. 1. Зависимость давления пара CsPO₃ от состава в системе CsPO₃—LiPO₃ при 850 °С

² Исследование выполнено в Ленинградском университете на масс-спектрометре МС-1301 В. А. Синяевым при участии Г. А. Семенова.

чение концентрации модификатора сопровождается ростом скорости, что связано, по всей вероятности, с перестройкой в расплаве, ведущей к появлению при кристаллизации бинарных соединений [8]. Это отражается на давлении пара CsPO_3 в отрицательных отклонениях от закона Рауля (см. рис. 1).

Таким образом, литий, введенный в расплав полифосфата цезия в виде LiPO_3 , образует связи с кислородами крайних тетраэдров PO_4^{3-} полифосфатных цепей, повышая при этом термическую стойкость модифицированных образцов.

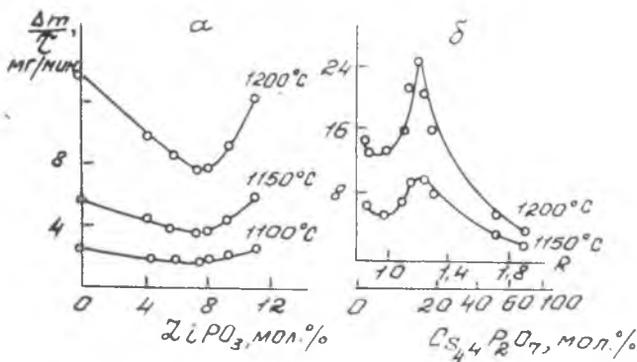


Рис. 2. Изотермы скорости термической деструкции в системе: а — CsPO_3 — LiPO_3 ; б — P_2O_5 — Cs_2O

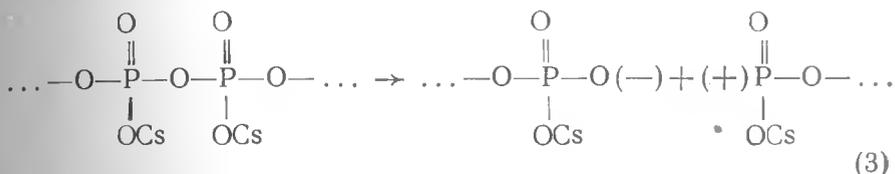
На основании приведенных выше аргументов можно утверждать, что термическая деструкция полифосфатов щелочных металлов происходит преимущественно по концам полимерных цепей. Отсюда следует, что ее скорость определяется количеством концевых групп PO_4^{3-} -цепей, которое, в свою очередь, зависит от молекулярного состава.

Действительно, как видно из рис. 2, б, скорость разложения образцов системы CsPO_3 — $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ зависит от величины R , а значит, и от степени полимеризации полифосфатов. Максимальная скорость деструкции соответствует $R \approx 1,2$ и $n \approx 10$. Ход изотермы правее максимума можно объяснить тем, что энергия крайних мостиковых связей P—O коротких молекул выше, чем у длинных. Например, для пирофосфата натрия длина связи составляет $1,63 \text{ \AA}$ [1], а для триполифосфата натрия — $1,67 \text{ \AA}$ [6]. В соответствии с этим понижение степени полимеризации полифосфатов должно сопровождаться уменьшением скорости термической деструкции соединений.

Отклонение от аддитивности левых ветвей изотерм (при $R < 1,2$), очевидно, также связано со степенью полимеризации, но требует специального обсуждения.

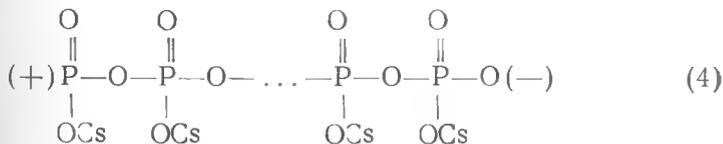
Прямых измерений \bar{n} полифосфатов выше точки плавления провести не удастся, поэтому о ней судят по составу соответствующих стекол, получаемых резкой закалкой расплава. При $R=1$ и $\bar{n} \rightarrow \infty$ степень полимеризации стекол колеблется от нескольких десятков до сотен, причем чем жестче условия закалки расплава, тем меньше величина \bar{n} . Это означает, что в расплаве она всегда меньше, чем в стекле, а в стекле меньше, чем в кристалле.

Следовательно, в процессе нагревания полифосфатов происходит укорачивание длинных полимерных цепей до значительно более коротких фрагментов путем разрыва мостиковых P—O-связей. Понижение \bar{n} полифосфата создает дефицит окисла металла, который обычно компенсируется атмосферной влагой, чем и объясняется содержание воды в расплавах [9]. Диссоциация в сухой атмосфере может быть изображена схемой



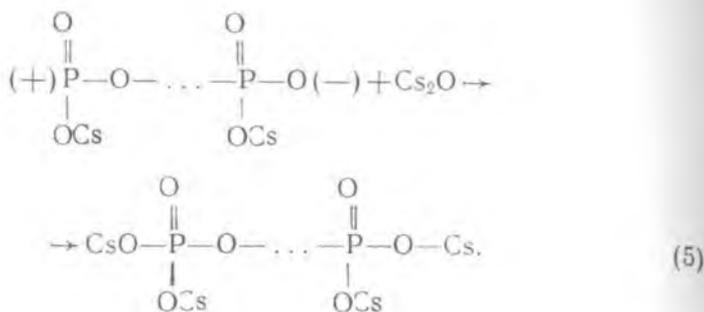
Подобный механизм был предложен авторами [9] при объяснении перестройки триметафосфатных колец в линейные полимеры.

На концах образовавшихся фрагментов находятся фосфатные структурные группы концевое типа, но одна из них имеет дефицит кислорода, а фосфор ее несет единичный положительный заряд.



Обычная концевая группа PO_4^{3-} характеризуется ослабленной связью с цепью. Группа же $\text{P}^+\text{O}_3^{2-}$ связана гораздо прочнее, что является следствием поляризации крайней мостиковой связи P—O положительно заряженным фосфором.

Согласно такой модели, окись цезия, добавленная в расплав CsPO_3 , должна взаимодействовать с продуктами распада длинных полимерных цепей по схеме



По мере увеличения количества добавляемого в расплав окисла число непрореагировавших фрагментов (4) уменьшается, достигая нулевого значения в момент, когда все концевые группы с положительно заряженным фосфором исчезают. Такой расплав содержит молекулы, на обоих концах которых имеются равноценные группы концевого типа.

Итак, увеличение R расплава полифосфата цезия сопровождается уменьшением числа групп с положительно заряженным фосфором $\text{P}^+\text{O}_3^{2-}$, а также ростом количества групп концевого типа PO_4^{3-} . С другой стороны, при этом наблюдается увеличение скорости разложения модифицированных окислом образцов. Это соответствует механизму деструкции, протекающей по концевым фосфатным группам PO_4^{3-} . Группы $\text{P}^+\text{O}_3^{2-}$ в процессе отщепления мономеров от макромолекул участия не принимают либо они менее активны, чем группы PO_4^{3-} .

Окисел, добавляемый в малых количествах к расплаву CsPO_3 , хотя и изменяет формально величину R , однако не влияет на процесс распада исходных макромолекул. Они укорачиваются за счет термической диссоциации мостиковых связей $\text{P}-\text{O}$. Окисел же способствует лишь проявлению таких актов разрывов, увеличивая число концевых групп, участвующих в деполимеризации. Скорость деструкции при этом растет, достигая максимального значения при полной замене групп $\text{P}^+\text{O}_3^{2-}$ на PO_4^{3-} . Когда количество Cs_2O превосходит число распавшихся связей, на передний план выступает укорачивание цепей, обусловленное ростом R . При этом образуются молекулы со степенью полимеризации меньшей, чем у фрагментов (4). Термическая стойкость их по мере уменьшения n возрастает. Зная количество добавленного окисла, можно оценить n фрагментов (4), равную 9,6.

В связи с этим интересны расчетные данные, приведенные Ван Везером [1], для молекулярного состава расплавов полифосфата

натрия на основе измерения поверхностного натяжения и плотности расплава. По уравнению Этвеша определена величина $\bar{n} \approx 12$, а по данным вязкости, единица потока вязкого течения представляет собой звено полимерной цепи из 8 атомов фосфора. Близкая величина единицы вязкого течения (~ 10) для расплава KPO_3 получена в работе [10].

Для системы $\text{CsPO}_3\text{—LiPO}_3$ в соответствии с предлагаемой моделью ионы лития, вводимые в расплав полифосфата, образуют связи с концевыми группами PO_4^{3-} -фрагментов (4). Термостойкость образцов системы при этом растет, достигая предела, когда все группы PO_4^{3-} оказываются связанными с ионами Li^+ (защищены ими) (рис. 2, а). Зная состав, отличающийся повышенной стойкостью, мы смогли оценить количество концевых отрицательно заряженных групп, а значит, и степень полимеризации, равную $100/8,5=11,8$, что близко значению, полученному для системы $\text{CsPO}_3\text{—Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Выводы

1. Изучена термическая деструкция полифосфатов в системах $\text{CsPO}_3\text{—LiPO}_3$ и $\text{CsPO}_3\text{—Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

2. Предложен механизм деструкции полифосфатов щелочных металлов, предполагающий деполимеризацию соединений путем отщепления мономеров MPO_3 от концов полимерных цепей.

3. Установлено, что полифосфатные молекулы в расплаве распадаются до относительно коротких фрагментов с $\bar{n} \approx 10$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., 1962.
2. Бектуров А. Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1972. Т. 8, № 2. С. 303.
3. Бектуров А. Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1972. Т. 8, № 2. С. 297.
4. Стеблевский А. В. и др. // Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1973. С. 191.
5. Ратьковский И. А. и др. // Химия и хим. технология. Минск, 1976. С. 3.
6. Thilo E. // Angew. Chem. 1965. Bd. 77, N 23. S. 1056.
7. Thilo E. // Chem. Techn. 1952. N 4. P. 345.
8. Бухалова Г. А., Мардирасова И. В. // Журн. неорг. хим. 1966. № 11. С. 2378.
9. Winkler A., Thilo E. // J. anorg. allg. Chem. 1959. Bd. 298. N 5—6. S 302.
10. Рожнов В. Б., Серазетдинов Д. З., Бектуров А. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979. № 2. С. 1.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФТОРАПАТИТА С МЕТАФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ¹

Обесфторивание фторапатита в присутствии метафосфатов Са, Mg, Fe и Al изучено в зависимости от температур и продолжительности опытов в среде инертного газа и паро-воздушной смеси. Исследовано поведение чистых метафосфатов Са, Mg, Fe и Al при нагревании в интервале 400—800 °С в присутствии водяного пара, а также состав и свойства полученных соединений.

Определено влияние вышеуказанных метафосфатов на механизм обесфторивания фторапатита в твердофазном состоянии. Полученные результаты дают возможность определить оптимальные условия кислотно-термического обесфторивания фосфоритов Карау, содержащих в качестве примесей соединения магния и полуторных окислов.

О ПОВЫШЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ФОСФОРА В ПЛАВЛЕННЫХ ПОЛИФОСФАТАХ КАЛЬЦИЯ ПРИ ГРАНУЛЯЦИИ ИХ В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ²

В работах [1, 2] сообщалось о получении концентрированного фосфорного удобрения в виде конденсированных фосфатов. Сущность метода заключается в обработке фосфорита экстракционной фосфорной кислотой с последующей сушкой и плавлением смеси.

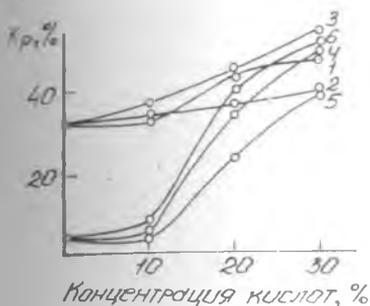
Стекловидные плавы после тонкого помола хорошо переходят в раствор цитрата аммония, что определяет усвояемость их растениями. Растворимость продуктов в воде зависит от соотношения исходных компонентов — фосфорита и фосфорной кислоты. В случае стехиометрического количества последних для образования метафосфатов ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1$) содержание водорастворимой пятиокиси фосфора составляет около 14 %. Такие продукты обладают высокой гигроскопичностью и слеживаются. При введении фосфорита в избыточном количестве против стехиометрической нормы физические свойства удобрений улучшаются, однако растворимость их в воде снижается. Оптимальным технологическим вариантом считается введение 150 % избытка фосфорита. Полученный при

¹ Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. VII, № 9 С. 1. Соавторы Р. Ж. Арстанова, В. В. Тихонов, В. К. Эсик.

² Известия АН КазССР. Серия химическая. 1971. № 6. С. 1—5. Соавторы В. В. Тихонов, В. К. Эсик, Ж. К. Шайдарбекова.

этом продукт содержит всего около 1 % водорастворимой P_2O_5 , тогда как для улучшения эффективности его действия как удобрения желательна более высокая растворимость в воде.

В настоящей работе излагаются результаты исследований, имеющих целью увеличение растворимости плавленных полифосфатов за счет гидролитического распада в процессе грануляции с минеральными кислотами. Гидролиз конденсированных фосфатов, полученных из фосфоритов, изучался ранее в жидкофазных условиях



Зависимость степени перехода в водорастворимое состояние (K_p) полифосфатных удобрений от концентрации кислот при грануляции: 1 — с H_3PO_4 ; 2 — с HNO_3 ; 3 — с H_2SO_4 в продукте со стехиометрической нормой фосфорита; 4—6 — то же, с избытком фосфорита

[3—6] и в рассыпчатом состоянии продуктов при обработке серной кислотой смеси фосфорита с метафосфатом кальция [7]. Соединения, входящие в состав последнего, имели высокую степень полимеризации [8] и по своему составу близки к удобрению из фосфоритов Каратау при стехиометрическом соотношении компонентов².

Первые опыты были проведены для определения растворимости удобрений после грануляции в присутствии воды. Из данных табл. 1³ следует, что при стехиометрическом соотношении компонентов фосфаты обладают значительной растворимостью в исходном состоянии. Грануляция увеличивает переход фосфора в водорастворимое состояние примерно до 30 %. Соединения, входящие в состав удобрения с избытком фосфорита, более устойчивы к гидролитическому воздействию и после грануляции с водой растворяются незначительно. В дальнейших опытах гранулирование проводили с обработкой порошковидного материала растворами кислот.

Содержание водорастворимой P_2O_5 находится в прямой зависимости от крепости кислот. Существенное их влияние наблюдается начиная с 20 % концентрации. Зависимость степени перехода фосфора в водорастворимую форму от концентрации кислот показана на рисунке.

² Методику работы см. в первоисточнике (прим. редколлегии).

³ Табл. 1 см. в первоисточнике (прим. редколлегии).

Как видно, действие кислот неодинаково. Лучшие результаты получены с применением серной и фосфорной кислот. Максимальное увеличение растворимости (концентрация кислот 30 %) в среднем составляет для удобрения со стехиометрическим количеством фосфорита 24—30, в случае избытка фосфорита — 45—48 %. Кислотность водных растворов удобрений⁴ после грануляции (среднее значение рН 3) близка к таковой у простого суперфосфата, имеющего в тех же условиях рН 3,7.

Таблица 2. Расход кислот (г) на грануляцию 100 г порошковидного полифосфата кальция

Продукт	Концентрация, вес. %								
	H ₃ PO ₄			HNO ₃			H ₂ SO ₄		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Со стехиометрическим количеством фосфорита	38	43	47	38	40	42	53	57	61
С избытком фосфорита	44	48	50	44	45	45	68	70	78

Из табл. 1 также следует, что водорастворимая часть фосфатов содержит примерно 30—50 % ортофосфорных соединений и другие продукты гидролиза полимеров. Для определения стадий их распада необходимым оказался хроматографический анализ водных растворов. Хроматограмма продукта со стехиометрическим соотношением показала, что как в исходном порошковидном состоянии, так и при грануляции с водой и кислотами всех составов и концентраций присутствуют орто-, пиро- и высокомолекулярные фосфаты.

Несколько иной вид имеет хроматограмма удобрения с избытком фосфорита. Раствор исходного материала после грануляции с водой и слабыми кислотами содержит только орто- и пирофосфаты. Обработка порошка более крепкими кислотами приводит к появлению в растворах более высокомолекулярных фосфатов. Следовательно, в составе многокомпонентного удобрения с содержанием пирофосфата кальция имеются конденсированные фосфаты с высокой степенью полимеризации. Свойства их в этом случае существенно изменяются, что выражается в пониженной склонности к гидролитическому распаду, а следовательно, и слабой растворимости продуктов до грануляции. После обработки кислотами степень перехода в водорастворимое состояние выше для удобрения с избытком фосфорита, поэтому можно полагать, что здесь имеет зна-

⁵ 1 г продукта на 100 мл воды.

чение более высокая основность продукта вследствие повышенного содержания кальция. Наряду с реакциями гидролитического характера, по-видимому, имеет место и кислотное разложение фосфатов с соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 1$. Роль кислот и механизм гидролитической деградации конденсированных фосфатов, входящих в удобрения, представляют несомненный интерес и являются предметом дальнейших исследований.

Выводы

1. Изучены условия перевода в водорастворимое состояние удобрений в форме конденсированных фосфатов, полученных из фосфоритов Каратау.
2. Показано, что грануляция порошковидного материала в присутствии фосфорной, азотной и серной кислот концентрацией 20—30 % протекает с гидролитическим расщеплением фосфатов, в результате чего 50 % фосфора приобретает способность растворяться в воде в виде орто-, пиро- и более высокомолекулярных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров А. Б., Тихонов В. В., Эсик В. К., Сопилиди В. Н. // Вестн. АН КазССР. 1965. Т. 12. С. 6.
2. Тихонов В. В., Эсик В. К. // Труды Всесоюзного совещания по фосфатам. Алма-Ата, 1970. С. 173.
3. Phillips A. B., Young R. D., Lewis J. S., Silberberg J. // J. Agric. Food Chem. 1957. V. 5. P. 839.
4. Young R. D., Heil G. G., Phillips A. B. // J. Agric. Food Chem. 1961. V. 9. P. 4.
5. Siegel M. R., Getsinger J. G., Manu H. C. // J. Agric. Food Chem. 1962. V. 10. P. 72.
6. Brown E. H., Lehr W. E. // J. Agric. Food Chem. 1964. V. 12. P. 201.
7. Bobrownicki W., Stopa S. // Przem. Chem. 1965. V. 44. P. 194.
8. Английский патент, 828891 // С. А. 1960. 54. С. 14526.

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАТЫ КАЛИЯ И МАГНИЯ¹

Ранее [1] при изучении стекол на основе метафосфатов калия и кальция, содержащих кремний, показано, что их полимерный состав и свойства определяются соотношением компонентов соответствующей системы.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования кремнийсодержащих фосфатов бинарной $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ — SiO_2 и двух

¹ Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 2. С. 274—277. Соавторы Л. И. Абрамова, Г. К. Евтушенко, Д. З. Серазетдинов.

разрезов тройной системы $KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ при мольных соотношениях $KPO_3 : Mg(PO_3)_2 = 1 : 1$ и $2 : 1$. Метафосфаты калия и магния получали термической дегидратацией однозамещенных ортофосфатов при 1000 и $1300^\circ C$ соответственно с последующей закалкой расплавов. В качестве кремнийсодержащего компонента применяли аморфную SiO_2 , полученную высушиванием безводной кремневой кислоты. Из этих веществ составляли смеси, отличающиеся по составу на $2-5\%$ SiO_2 , сплавляли их (по 10 г) в платиновых тиглях при $1100-1360^\circ C$ и отливали на холодную металлическую плиту. Концентрационные границы образования однородных сплавов определяли визуально, а также с помощью микроскопа МИН-8. Найдено, что в системе $Mg(PO_3)_2-SiO_2$ однородные стекла образуются при содержании SiO_2 в сплавах не более 20 мол.%, в системе $KPO_3-Mg(PO_3)_2$ область прозрачных стекол ограничивается 16 мол.% SiO_2 , а на разрезе $2KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ — 10 мол.%. По данным кристаллооптического анализа, гетерогенные сплавы представлены стеклообразной фазой с вкраплениями кремнезема.

Показатель преломления N стеклообразной фазы сплавов системы $Mg(PO_3)_2-SiO_2$ изменяется аддитивно с изменением концентрации кремния.

Стеклофаза образцов обеих тройных систем независимо от состава имеет показатель преломления, равный показателю преломления стеклообразного метафосфата магния. Присутствие других компонентов на этом свойстве стекол не отражается. Смеси с атомным отношением $P/Si < 3$ при нагревании их до $1600^\circ C$ не образуют жидкой фазы. Отсюда следует, что растворимость SiO_2 в метафосфатных расплавах определяется составом последних, она повышается в присутствии двухзарядного катиона, в данном случае — магния.

Кремнийсодержащие сплавы отличаются от бескремниевых стекол соответствующего состава более высокой скоростью растворения в воде. Содержание водорастворимых фосфатов возрастает с увеличением в образцах концентрации KPO_3 и кремнезема (рис. 1, а).

Фосфатная часть водных растворов кремнийсодержащих сплавов представлена преимущественно цепочечными фосфатами, средняя степень полимеризации которых понижается с увеличением соотношения Si/P в сплавах (рис. 1, б). Обратная зависимость средней длины цепи от содержания кремнезема свидетельствует о деполимеризующем влиянии последнего на полифосфатные компоненты.

Наряду с фосфатной частью стекол в водный раствор переходит и кремний. С увеличением концентрации SiO_2 в сплавах отношение P/Si в растворе снижается до 4 , оставаясь на этом уровне

в растворах гетерогенных образцов (рис. 2, а). Следует также отметить, что pH водных растворов кремнийсодержащих сплавов значительно ниже, чем соответствующих бескремниевых, и зависит от концентрации в стеклах SiO_2 (рис. 2, б).

Понижение средней степени полимеризации исходных полифосфатов с увеличением содержания в них кремнезема, переход в раствор как фосфатной составляющей сплавов, так и кремния в соответствующем соотношении, а также появление кислой реакции

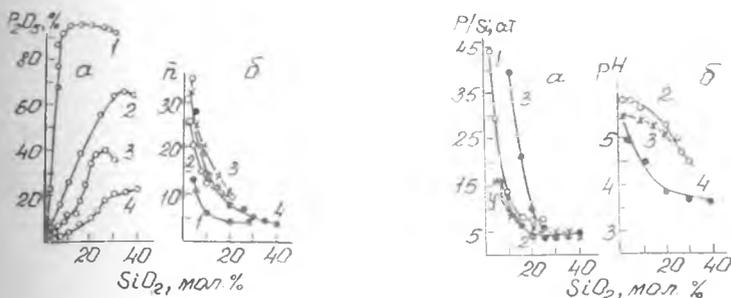


Рис. 1. Зависимость содержания водорастворимого P_2O_5 (а) и средней степени полимеризации фосфатов в водных растворах стекол (б) систем: 1 — $\text{KPO}_3\text{—SiO}_2$; 2 — $2\text{KPO}_3\text{—Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$; 3 — $\text{KPO}_3\text{—Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$; 4 — $\text{Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$

Рис. 2. Зависимость атомного отношения P/Si (а) и pH (б) в водных растворах стекол систем: 1 — $\text{KPO}_3\text{—SiO}_2$; 2 — $2\text{KPO}_3\text{—Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$; 3 — $\text{KPO}_3\text{—Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$; 4 — $\text{Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$

растворов косвенно свидетельствуют о взаимодействии между компонентами систем в расплаве. Вследствие структурной аналогии между конденсированными фосфатами и конденсированными силикатами возможно образование сополимеров, в которых тетраэдры PO_4 чередуются с тетраэдрами SiO_4 . Вместе с тем существование связей Si—O—P в твердых образцах рентгеноструктурными исследованиями не подтверждено, хотя в ряде работ на основе косвенных данных предполагается возможность их возникновения [2—4]. В частности, в [3] приведены вероятные типы структур силикатополифосфатов, образующихся в системах $\text{NaPO}_3\text{—SiO}_2$, $\text{NaPO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3$, и уравнения для расчета их средней степени полимеризации с учетом взаимодействия в системе.

Попытка установить методом Охаша строение кремнийфосфатных сополимеров систем $\text{Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$ и $\text{KPO}_3\text{—Mg(PO}_3)_2\text{—SiO}_2$ оказалась безуспешной. Так, рассчитанное нами с учетом взаимодействия значение средней степени полимеризации оказалось значительно ниже определенного экспериментально методом

потенциометрического титрования растворов. Вероятно, расхождение обусловлено усложнением структуры кремнийсодержащих стекол в присутствии магния, который подобно алюминию может участвовать в образовании структурной сетки стекла, сшивая полифосфатные цепочки на основе координационно-ковалентного взаимодействия [5]. Сделанное предположение подтверждается тем, что сходимость расчетных и экспериментальных данных улучшается с увеличением содержания KPO_3 в стеклах. Для стекол си-

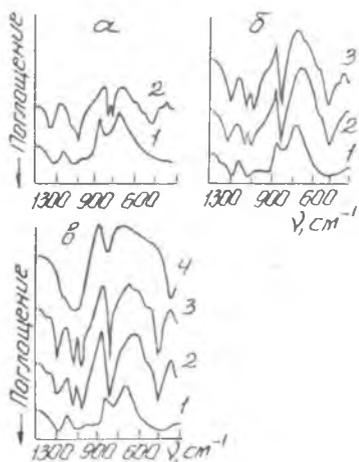


Рис. 3. ИК-спектры образцов систем: а — $Mg(PO_3)_2-SiO_2$ (1 — стекло, 2 — продукты отжига стекол при $650^\circ C$); б — $KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ (1 — стекло, 2 — продукты отжига стекол при $650^\circ C$, 3 — $KMgP_3O_9$, 4 — $SiO_{2\text{аморф}}$); в — $2KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ (1 — стекло, 2 — продукты отжига стекол при $650^\circ C$, 3 — продукт отжига стекла системы $2KPO_3-Mg(PO_3)_2$ при $650^\circ C$)

стемы $2KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ возможен такой тип сополимеров, в котором кремний встраивается в полифосфатную структуру, связывая четыре атома фосфора. Аналогичные данные получены ранее для системы KPO_3-SiO_2 [3].

О превращениях в процессе получения стекол можно судить по изменению их состава при повторном нагревании. Из сопоставления ИК-спектров отожженных при $650^\circ C$ в течение 36 ч продуктов со спектрами исходных компонентов и образцов метафосфатных систем следует, что в системе $Mg(PO_3)_2-SiO_2$ кристаллизуется циклотетрафосфат магния (рис. 3, а), а в системе $KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ и $2KPO_3-Mg(PO_3)_2-SiO_2$ — бинарное соединение $KMgP_3O_9$ (рис. 3, б, в), образование которого свойственно системам типа $M^I PO_3-M^{II}(PO_3)_2$ [6—8].

Стекла системы KPO_3-SiO_2 при нагревании превращаются соответственно в соль Курроля и кремнезем [1]. Наличие связей $Si-O-P$ в продуктах отжига не выявлено. Следует отметить, что присутствие кремния даже при значительном содержании его в образцах на ИК-спектрах не отражается. При отжиге сплавов си-

системы $2\text{KPO}_3\text{—Mg}(\text{PO}_3)_2\text{—SiO}_2$, согласно фазовой диаграмме системы $\text{KPO}_3\text{—Mg}(\text{PO}_3)_2$, наряду с двойным циклотрифосфатом KMgP_3O_9 должен выделяться длинноцепочечный полифосфат калия $(\text{KPO}_3)_n$, однако в продуктах кристаллизации он не обнаружен. Отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для KPO_3 и SiO_2 , может быть следствием двух причин: либо SiO_2 с KPO_3 при повторном нагревании стекол образуют соединение со структурой KMgP_3O_9 (что маловероятно), либо SiO_2 препятствует кристаллизации метафосфата калия, и оба они находятся в аморфном состоянии. Подтверждением последнего обстоятельства является наличие в ИК-спектре плеча в области 890 см^{-1} , где находится полоса поглощения $\nu_{\text{ас}}\text{P—O—P}$, характерная для цепочечных полифосфатов.

Далее была сделана попытка установить возможность существования связей Si—O—P в растворе. Для этого проведено фракционное разделение фосфатов этиловым спиртом. Полученные данные показали, что кремний с фосфатами из водных растворов стекол не высаливается. После полного выделения фосфатов в осадок он сохраняется в водном растворе в виде кремневой кислоты. Эти результаты позволяют предположить, что анионы со связями Si—O—P в растворах кремнийсодержащих стекол не существуют.

Таким образом, как фазовый переход, так и действие воды при охлаждении расплавов разрушают сополимеры с образованием цепочечных фосфатов калия — магния с активными по отношению к воде фрагментами, средняя степень полимеризации которых зависит от отношения P/Si .

Выводы

Установлено, что растворимость SiO_2 в расплавах системы $\text{KPO}_3\text{—Mg}(\text{PO}_3)_2$ растет с увеличением концентрации метафосфата магния. Средняя степень полимеризации фосфатной составляющей стекла понижается пропорционально изменению отношения P/Si . Содержание водорастворимого P_2O_5 в кремнийсодержащих сплавах возрастает с увеличением концентрации KPO_3 и кремнезема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьякова Л. И., Серазетдинов Д. З., Евтушенко Г. К. // Физико-химические основы комплексной переработки минерального сырья Казахстана. Алма-Ата, 1976. С. 10.
2. Plessis D. // *Angew. Chem.* 1959. V. 71, N 22. P. 697.
3. Ohashi S. // *Topics in phosphorus chem.* 1964. V. 1. P. 183.
4. Corbridge D. E. // *Struktural chem. of phosphorus.* 1974. P. 170.
5. Kordes E., Vogel W., Feterowsky R. // *Z. Electrochem.* 1953. Bd. 57, N 4. S. 282.
6. Andriey R., Duament R. // *C. r. Acad. Sci.* 1964. V. 259, N 25, P. 4708.
7. Кручинина А. Д., Серазетдинов Д. З. // *Изв. АН КазССР. Сер. хим.* 1971. № 4. С. 1.
8. Токман И. А. / Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Фрунзе. 1971.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СУЛЬФАТОФOSFATOB.

III. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ МОНОFOSFATA И БИСУЛЬФАТА КАЛИЯ¹

Показано [1, 2], что при нагревании гидросульфата — дигидрофосфата калия $K_2(HSO_4 \cdot H_2PO_4)$ и калия — магния $K_2Mg(HSO_4 \times \times H_2PO_4)_2$ происходят процессы дегидратации и конденсации, в результате которых в зависимости от температуры образуются сульфатофосфаты.

Представляет интерес исследование термических превращений моно- и бисульфата калия с целью выяснения образования продуктов сульфато-фосфатного состава, а также влияния на этот процесс количества SO_3 в смеси.

В настоящей статье приводятся результаты исследований термических превращений смесей моно- и бисульфата калия, взятых в мольных соотношениях 1 : 0,5 (I), 1 : 1 (II), 1 : 2 (III).

Смеси выдерживали в интервале температур 250—1000 °C до постоянного веса. Пробы быстро охлаждали льдом и хранили в эксикаторе над P_2O_5 , анализировали на содержание P_2O_5 , SO_3 , K_2O по методикам [1]. Для полученных продуктов записаны ИК-спектры. Качественную идентификацию различных форм фосфатов в продуктах проводили методом восходящей бумажной хроматографии с применением аммиачного растворителя по Vibercher [3] и бумаги FN-18.

Средняя степень полимеризации (P_n) и среднечисловой молекулярный вес (M_n) фосфатов в продуктах определялись методом потенциометрического титрования концевых групп фосфатов на приборе рН-340 со стеклянным электродом [4, 5].

Разделение сульфатофосфатов и сульфатов в продуктах осуществляли на смоле Амберлит ИРА-400 в колонке длиной 23 и диаметром 1,2 см. В качестве элюата взяты растворы, содержащие 0,25 М $KCl + 0,01$ М NH_4Cl и 3 М HCl . Навеску пробы $\sim 0,1$ г растворяли в минимальном количестве 0,25 М KCl . Скорость пропускания раствора через колонку 2,5 мл/мин [6].

Исследование продуктов нагревания смесей под микроскопом показало, что они в основном состоят из кристаллической фазы, а с повышением температуры в них появляется аморфная фаза. Плавки, прогретые при температурах ниже 500 °C, прозрачны, с повышением температуры они становятся мутными. Продукты, выдержанные при 1000 °C, в основном состоят из аморфной фазы.

Все продукты, кроме полученных при 1000 °C, растворимы в

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1978. № 5. С. 4—10. Соавторы Н. А. Джумагулова, Р. С. Ержанова, В. П. Литвиненко.

воде, но скорость их растворения уменьшается с увеличением температуры нагревания.

Как показывают результаты анализа, при нагревании смесей в интервале температур от 250 до 1000 °С происходит постепенное уменьшение веса, что соответствует потерям воды и SO₃ (рис. 1). Так, при нагревании смеси I теряется в весе от 2,3 до 24,49, смеси II — от 2,69 до 28,73 и смеси III — от 4,33 до 32,35 %. С увеличением количества бисульфата калия в смеси потери возрастают.

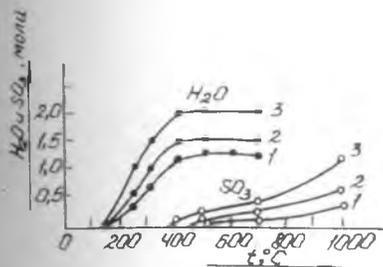


Рис. 1. Потери H₂O и SO₃ в зависимости от температуры нагревания смесей монофосфата и бисульфата калия: 1 — смесь I; 2 — смесь II; 3 — смесь III

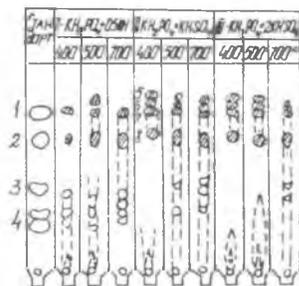


Рис. 2. Хроматограммы продуктов нагрева смесей монофосфата и бисульфата калия. Стандарт: 1 — тримета; 2 — SO₄²⁻; 3 — моно-; 4 — ди- и триполифосфат 5 — SPS; 6 — SPPS; 7 — SPPPS; 8 — SPPPPS и т. д.

В смеси I уже при температуре 250 °С теряется около 0,34 моля воды (из 1,25 моля), в II — 0,48 (из 1,5 моля) и в смеси III — 1 моль воды из двух, имевшихся в исходной смеси, что соответствует 27 (I), 48 (II) и 50 % (III) от первоначального содержания воды и, по-видимому, зависит от увеличения содержания SO₃ в смеси. При дальнейшем нагревании эта зависимость не проявляется, а при 400 °С теряется почти вся вода независимо от ее первоначального содержания.

Выделение серного ангидрида в газовую фазу начинается при 500 °С. С повышением температуры до 700 °С для всех смесей содержание серы в газовой фазе изменяется незначительно и составляет около 20 %, а при 1000 °С теряется уже 71,54; 61,89 и 60,89 % от исходного содержания соответственно в смесях I, II, III, и чем больше фосфора (P₂O₅) в смеси, тем выше потери (60,88 — 71,54 %).

Как известно, сульфатофосфаты могут образоваться в плавах, содержащих P₂O₅, SO₃ и MeO в молярном отношении MeO : (P₂O₅ + SO₃) < 1. Смесей, прогретые при температурах 400, 500 и 700 °С,

имели $P = K_2O : (P_2O_5 + SO_3) < 1$, т. е. в них возможно образование сульфатофосфатов. Поэтому для этих проб ионный состав определен методом бумажной хроматографии и разделением на смоле.

Хроматограммы продуктов нагревания смесей моно- и бисульфата калия, полученные путем растворения их при pH 7—8 (с применением аммиачного растворителя по Vibegacher (рис. 2), показывают, что сульфатофосфаты образуются в плавах, выдержанных при температурах 400, 500, 700 °С и мольном отношении фосфора к сере в исходной смеси 1 : 1 и 1 : 2. Хотя в продуктах смеси I $R < 1$, сульфатофосфатные пятна на хроматограммах не проявляются.

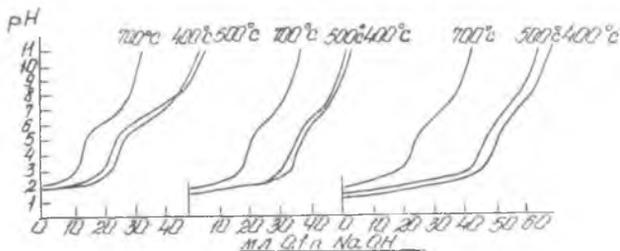


Рис. 3. Потенциметрическое титрование продуктов нагревания смесей монофосфата и бисульфата калия

Из результатов анализа фракций (1—3) после разделения на смоле для смеси I количество серы, связанной с фосфором, при температурах 400—700 °С практически не изменяется (1,6—2,1 %), а отношение их составляет в среднем 1 : 14. Очевидно, поэтому сульфатофосфатные пятна на хроматограммах не проявляются. В смеси III отношение P : S составляет 6 : 1 за счет образования кроме сульфатофосфатов еще и полифосфатов. В продуктах нагревания эквимольной смеси содержатся короткоцепочечные сульфатофосфаты, в которых $P : S = 2,5—3,0 : 1$.

С помощью потенциметрического титрования концевых групп фосфатов определяли среднюю степень полимеризации и молекулярную массу фосфатов в продуктах нагревания исследуемых смесей (рис. 3).

В отличие от кривых титрования полифосфатов, характеризующихся с перегибом при pH 8—10, на кривых титрования исследуемых продуктов имеется два перегиба при pH 3—4 и 6—8.

Для образцов, полученных при 400—700 °С, где образуются сульфатофосфаты, значение средней степени полимеризации фосфатов составляет 2—4, а средний молекулярный вес 400—700. Более короткие цепи образуются в смеси III.

Наличие скачка на кривых титрования при pH 3—4 в исследуе-

мых продуктах объясняется гидролизом образовавшихся сульфатофосфатов, который протекает достаточно быстро с образованием серной и, возможно, фосфорных кислот.

Как видно из рис. 3, с увеличением содержания серы в исходных смесях кислотность растворов продуктов, полученных при 400—500 °С, возрастает. Так, количество 0,1 н. щелочи, необходимое для титрования одинаковых навесок продуктов, возрастает и составляет для смеси I ~20, II ~30, III ~45 мл. Кислотность продуктов, полученных при 700 °С, меньше, чем у соответствующих продуктов при 400 и 500 °С. Этот факт можно объяснить образо-

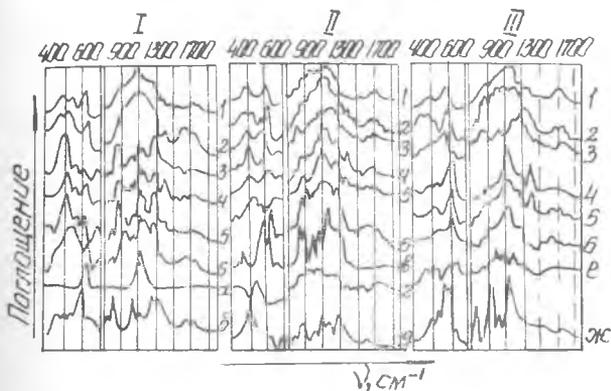


Рис. 4. ИК-спектры продуктов нагревания смесей I, II, III при температурах: 1—250; 2—300; 3—400; 4—500; 5—700; 6—1000 °С и солей: а— K_2SO_4 ; б— $K_2S_2O_7$; в— KH_2SO_4 ; г— KH_2PO_4 ; д— KPO_3 ; е— $K_2(HSO_4 \cdot H_2PO_4)$; жс— $K_4P_2O_7$

ванием длинноцепочечных сульфатофосфатов за счет термического разложения и их конденсации с выделением SO_3 в газовую фазу. Известно, что чем длиннее фосфатная цепочка в сульфатополифосфате, тем гидролиз идет медленнее [7].

ИК-спектры продуктов нагревания смесей, монофосфата и бисульфата калия представлены на рис. 4. В спектрах всех смесей, прогретых при 250—300 °С, происходят изменения в основном в среднечастотной области, и в отличие от спектров исходных солей по ним трудно идентифицировать какие-либо соединения. Можно предположить лишь присутствие кислого сульфата калия (585—590 и 860—880 cm^{-1}), а также кислых орто- и пирофосфатов калия (850—1050, область 1100 cm^{-1}) (рис. 4).

На ИК-спектрах продуктов нагревания смеси I в интервале температур 400—1000 °С имеются полосы, характерные для метафосфата калия (493, 1270—1290 cm^{-1}), интенсивность которых с повышением температуры понижается. Появляются полосы, ха-

раактерные для полифосфатов ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$) и сульфатофосфатов ($555, 1150 \text{ см}^{-1}$), интенсивность которых, наоборот, повышается. При 1000°C по спектрам можно идентифицировать и пирофосфат калия ($900, 1095, 1110 \text{ см}^{-1}$).

По спектрам продуктов, прогретых при $400\text{--}1000^\circ\text{C}$, можно проследить за изменением бисульфата калия, который с повышением температуры превращается в пиросульфат ($415, 1060, 1100 \text{ см}^{-1}$), а затем в сульфатофосфат и сульфат калия ($620, 1110 \text{ см}^{-1}$).

ИК-спектры продуктов нагревания смеси II аналогичны спектрам продуктов смеси I, только интенсивность полос, характерных для сульфатофосфатов, выше. Полосы метафосфата появляются при 500°C , и интенсивность их ниже, чем для пирофосфата.

Для смеси III в продуктах, выдержанных при $400\text{--}1000^\circ\text{C}$, по спектрам можно предположить наличие сульфата и полифосфата калия, причем интенсивность полос, характерных для сульфата калия, выше. При 1000°C в продуктах идентифицируется пирофосфат калия. Полосы, соответствующие сульфатофосфатам, имеются на спектрах продуктов $400\text{--}700^\circ\text{C}$.

Таким образом, на основании проведенных исследований возможен следующий химизм термических превращений смесей моно- и бисульфата калия.

В зависимости от соотношения исходных компонентов смеси плавятся в интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Выдерживание их при этих температурах в течение 3 ч сопровождается дегидратацией и дальнейшей конденсацией кислых фосфатов, в результате чего образуется кислый пиро- и метафосфат калия. При дальнейшем нагревании смесей ($400\text{--}700^\circ\text{C}$) возникают сульфатофосфаты за счет конденсации полифосфатов с кислым сульфатом или пиросульфатом калия. Так, на хроматограммах продуктов смеси I пятна, соответствующие сульфатофосфатам, проявляются при 500°C , II и III — при всех температурах, только для смеси III интенсивность пятен слабая и уменьшается с повышением температуры. Образование сульфатофосфатов при $400\text{--}700^\circ\text{C}$ подтверждается также данными разделения на ионообменной смоле. В эквимолярной смеси по отношению к двум другим количество сульфатофосфатов больше, на что указывает содержание связанной серы (до 7% SO_3) в элюате, интенсивность и размер сульфатофосфатных пятен на хроматограммах.

В продуктах при 1000°C имеются мета- и пирофосфаты. При этом с увеличением содержания серы в исходной смеси интенсивность полос первого понижается, а второго повышается.

Наиболее подходящими условиями для получения продуктов сульфатофосфатного состава является эквимолярная смесь монофосфата, бисульфата калия и температура $400\text{--}700^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Исследованы термические превращения смесей монофосфата и бисульфата калия, взятых в мольных отношениях 1:0,5, 1:1, 1:2 при нагревании в интервале температур 250—1000 °С.
2. Показано, что при 400—700 °С в эквимольной смеси образуются сульфатофосфаты с соотношением $P:S=2,5-3,0:1$ и средней степенью полимеризации $\sim 2-4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров А. Б., Джумагулова Н. А., Ержанова Р. С., Литвиненко В. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. № 3. С. 1.
2. Бектуров А. Б., Горинская В. С., Литвиненко В. И., Ержанова Р. С. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1975. № 2. С. 1.
3. Biberacher G., Klement P., Hill V. // Z. anorg. allg. Chem. 1956. Bd. 285. S. 76.
4. Александрова Г. Г., Кубасова Л. В. // Журн. неорг. хим. 1971. Т. 16, № 2. С. 471.
5. Bobrownicki W., Slawski K. // Chem. Stokowana. 1964. V. 8. P. 1.
6. Shaver K. J. Пат. США № 3048471, заявл. 7 августа 1962.
7. Zampe F. // Z. anorg. allg. Chem. 1969. Bd. 368, N 1—2. S. 93.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СУЛЬФАТОФОСФАТОВ VI. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ И МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ¹

Показано [1, 2], что при обработке прокаленного полигалита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) фосфорной кислотой сульфаты калия и магния переходят в раствор, а нерастворимый сульфат кальция отделяется. Аналогичные растворы получают также при разложении фосфорита и полигалита серной кислотой [3].

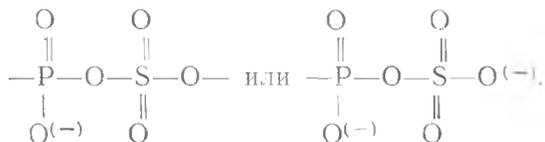
С целью выяснения условий переработки полученных растворов на концентрированные фосфорно-калиево-магниевые продукты, пригодные в качестве удобрений, исследованы возможные взаимодействия смесей сульфатов калия и магния при температурах 400—900 °С с различным количеством фосфорной кислоты.

При взаимодействии сульфата калия с фосфорной кислотой в зависимости от исходного соотношения, температуры, продолжительности процесса и способа охлаждения могут быть получены продукты с различными составами и свойствами [4—7].

Согласно [8—10], при мольном отношении $Me_2O/SO_3 + P_2O_5 < 1$

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1982. № 5. С. 6—12. Соавторы В. И. Литвиненко, А. А. Ордабаева.

($\text{Me}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$) в плавах, полученных из любых веществ и содержащих фосфор, серу и щелочной металл, при $400-700^\circ\text{C}$ образуются легкорастворимые соединения — сульфатополифосфаты со структурами



Сульфат магния с фосфорной кислотой реагирует более активно, чем сульфат калия, так как в продуктах уже при 700°C образуется тетраметафосфат магния, не растворимый даже в кислотах. Быстро охлажденные плавы, полученные при 1200°C , почти полностью растворяются в цитратном растворе и представляют собой в основном высокомолекулярные фосфаты [11].

Образующийся при взаимодействии сульфатов калия и магния в растворах фосфорной кислоты гидросульфат-дигидрофосфат калия — магния $\text{K}_2\text{Mg}(\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании претерпевает ряд изменений: до 300°C идут процессы дегидратации соли с образованием полифосфатов с $n=2$, при $300-700^\circ\text{C}$ отмечено образование сульфатополифосфатов. Процесс термических превращений гидросульфата-дигидрофосфата калия — магния заканчивается при 1000°C . При этом удаляется практически вся сера и образуется пиррофосфат калия — магния [12].

Авторы [13] на основании результатов совместного обезвоживания однозамещенных ортофосфатов кальция и магния объясняют растворимость продуктов, получающихся из полигалита и фосфорной кислоты, образованием триметафосфатов со смешанными катионами и их взаимным влиянием. В работе приведены результаты термических превращений смесей сульфатов калия, магния и фосфорной кислоты, состав и свойства полученных продуктов в зависимости от их мольного отношения и температуры. Взяты следующие смеси: I — $\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{MgSO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1 : 2$; II — $1 : 1 : 3$; III — $1 : 1 : 4$.

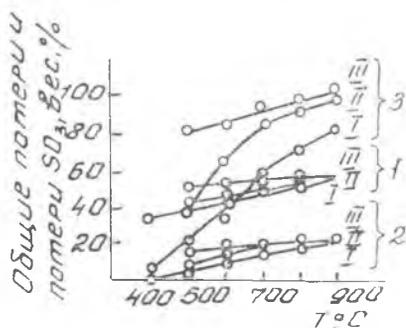
Для изучения процессов, протекающих при нагревании, навески исходных смесей помещали в платиновые чашки и выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре. Полученные плавы резко охлаждали на пластинке и анализировали на все составляющие компоненты, а также определяли их растворимость в воде и 2% растворе лимонной кислоты. Методики проведения опытов и анализов описаны в работе [12].

Показано, что в пределах исходного соотношения сульфатов калия, магния и фосфорной кислоты с повышением температуры

от 400 до 700 °С увеличиваются потери веса, общего содержания фосфора (P₂O₅), калия (K₂O) и магния (MgO), а содержание серы (SO₃) падает. С повышением температуры от 700 до 900 °С и особенно с увеличением содержания P₂O₅ в исходных смесях (I—III) эта зависимость менее заметна.

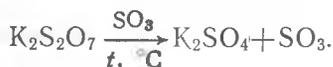
Так, при 400 °С смесь I теряет в весе 34 %, что соответствует в основном потерям воды (32,72 вес. % — 100 отн. %) и небольшому количеству SO₃ (1,28 вес. % — 5,03 отн. %) (рис. 1). При 600 °С ко-

Рис. 1. Зависимость общих потерь и потерь SO₃ от температуры нагревания смесей I—III: 1 — общие потери; 2 — потери SO₃, абс. %; 3 — SO₃, отн. %



личество серы уменьшается в продуктах уже на одну треть (35,19 отн. %), полученные продукты плохо растворяются в воде (K_в = 4—12 %) и 2 % лимонной кислоте (K_л = 7,4—16 %) (рис. 2, а); в остатки, не растворимые в воде и 2 % лимонной кислоте, при 600 °С уходит почти весь фосфор (93—96 % от исходного). Молярный состав не растворимого в соляной и 2 % лимонной кислотах остатка по химическому анализу соответствует мета- или тетраметафосфату магния (MgO : P₂O₅ в пределах ошибок анализа 1 : 1), а в нерастворимом остатке после водного выщелачивания определяется и метафосфат калия.

Следует отметить, что продукты, полученные при 400—500 °С, не полностью растворяются в соляной кислоте. Нерастворимые остатки составляют 20,0 и 12,7 %, содержат MgO и P₂O₅, мольное соотношение которых соответствует тетраметафосфатному составу (1 : 1). В водный и 2 % лимоннокислый растворы переходят из продуктов, полученных при 400—500 °С, в основном K₂O и SO₃, мольное соотношение которых равно 1 : 2. При 600 °С оно несколько уменьшается за счет образования в продуктах сульфата калия при разложении пиросульфата по уравнению



При нагревании смеси I в интервале температур 800—900 °С

происходит дальнейшая потеря SO_3 . При этом в газовую фазу выделяется уже от 58,69 до 81,90 % серы от первоначального количества. Уменьшается количество не растворимого в воде остатка, и продукты полностью растворяются в соляной и 2 % лимонной кислотах ($K_{\text{л}}=100\%$). По-видимому, с уходом SO_3 из продуктов освободившийся калий разрывает циклы мета- (тетра-)фосфата магния с образованием более растворимого пирофосфата калия — магния ($\text{MgK}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

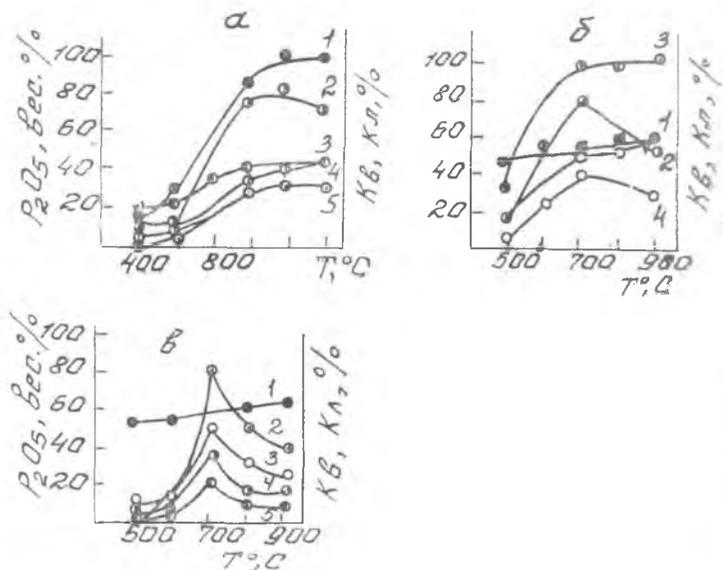


Рис. 2. Зависимость растворимости по P_2O_5 продуктов от температуры нагревания: а — смесь I; б — II; в — III (1 — в HCl , 2 — в воде, 3 — в 2 % лимонной кислоте, 4 — K_2O , 5 — $\text{K}_\text{л}$)

При увеличении количества фосфорной кислоты в смесях до 3—4 молей потери SO_3 растут. Так, в смеси II при 700 $^\circ\text{C}$ они достигают 85 %, в смеси III — 93 % (см. рис. 1).

На растворимость продуктов в воде и 2 % растворе лимонной кислоты (рис. 3) влияет увеличение в смеси фосфорной кислоты. Если при соотношении 1 : 1 : 3 (смесь II) растворимость в 2 % лимонной кислоте растет, достигая при 700 $^\circ\text{C}$ 96 %, и при дальнейшем нагревании остается высокой (98—100 %), то при соотношении 1 : 1 : 4 (смесь III) при 700 $^\circ\text{C}$ она равна 82,2 %, а при 800 и 900 $^\circ\text{C}$ падает до 51,9 и 40,5 % соответственно. Характер растворения продуктов, полученных при нагревании смесей II и III, в воде одинаков. Максимум растворимости на кривых приходится

на 700 °С. Следует отметить, что продукты, образующиеся в интервале температур 800—900 °С (смесь III), имеют низкую растворимость во всех растворителях: воде, соляной и 2 % лимонной кислоте.

Максимум растворимости кривых на рис. 3, б приходится на 700 °С. Данные, полученные при пересчете результатов химического анализа прогретых образцов (смеси I—III) на исходную навеску, показывают, что содержание окиси калия (солянокислый раствор) в продуктах с изменением температуры от 400 до 900 °С остается постоянным и в пределах ошибок анализа соответствует исходному количеству. Содержание окиси магния и пятиокси фосфора до 700 °С ввиду образования труднорастворимых метафосфатов магния распределяется между растворами (водным или 2 % лимоннокислым) и нерастворимым остатком (смеси I—III). Выше 700 °С в смесях I, II в связи с уходом части SO₃ и образованием полифосфатов калия — магния и сульфата калия, а также плавлением продукта магний и фосфор практически полностью переходят в 2 % раствор лимонной кислоты.

С увеличением содержания фосфорной кислоты до 4 молей (смесь III) и повышением температуры выше 700 °С сера из продуктов уходит почти полностью (93—98 %), а фосфор, калий и магний в основном остаются в нерастворимых остатках после водного и на 50—60 % после цитратного выщелачивания. Молярное соотношение K₂O, MgO и P₂O₅ независимо от растворимости продуктов в воде или 2 % растворе лимонной кислоты в нерастворимых остатках в пределах ошибок анализа равно 1 : 1 : 2, что указывает на метафосфатный состав.

Вода и сульфатная сера, содержащиеся в исходных смесях, при нагревании улетучиваются в газовую фазу (см. рис. 1). Причем вода независимо от состава исходной смеси полностью уходит при 400 °С. Потери веса при этой температуре для всех смесей отвечают 100 % удалению воды и началу разложения сульфатов. Содержание SO₃ в продуктах нагревания и газовой фазе зависит как от температуры нагревания, так и от количества фосфорной кислоты в исходной смеси. Следует отметить, что в интервале температур 400—700 °С большое влияние оказывает количество фосфорной кислоты. Так, при 600 °С в газовую фазу выделяется 35,19 % SO₃ из смеси I, 64,62 из II и 85,26 из III. При соотношении в исходной смеси 1 : 1 : 4 изменение температуры от 500 до 900 °С мало влияет на выход SO₃ в газовую фазу.

Для продуктов нагревания смесей I—III записаны ИК-спектры (рис. 3). При их рассмотрении отмечено, что в пределах температур 400—600 и 800—900 °С спектры имеют некоторые сходства и отличия. В продуктах, полученных при 400—600 °С, согласно ИК-спектрам, определяются KMgP₃O₉ (полосы 495, 507, 780, 1290 см⁻¹)

и сульфат (пиросульфат) калия ($620, 1125 \text{ см}^{-1}$), а также предполагается наличие метафосфата калия ($1260\text{--}1290 \text{ см}^{-1}$).

ИК-спектры поглощения продуктов, полученных при $700\text{--}900^\circ\text{C}$, имеют широкие размытые полосы почти в тех же интервалах частот, что и для продуктов при $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Исключение составляют спектры продуктов при 700°C (смеси II и III) с ярко выраженными максимумами, по которым можно идентифицировать также KMgP_3O_9 ($507, 780, 1050, 1290 \text{ см}^{-1}$), метафосфат калия ($1270, 1290 \text{ см}^{-1}$) и сульфат калия ($620, 1125 \text{ см}^{-1}$).

По ИК-спектрам продуктов при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ предположить что-либо определенное трудно. Следует отметить, что в спектрах интенсивность полосы 620 см^{-1} , характеризующая сульфат, уменьшается, а появляется широкая полоса 900 см^{-1} в области асимметричных валентных колебаний $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$ -связей, определяющая пиро- и полифосфаты, интенсивность ее с повышением температуры возрастает.

Для продуктов, полученных при нагревании смесей I—III ($500\text{--}700^\circ\text{C}$), записаны рентгенограммы. При $800\text{--}900^\circ\text{C}$ продукты рентгеноаморфны.

В продуктах нагревания смесей I—III при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$ по рентгенограммам определяются KMgP_3O_9 ($5,75; 4,93; 3,74; 3,15; 2,86; 2,74; 2,17; 2,12; 1,91; 1,86; 1,62; 1,57 \text{ \AA}$), а также сульфат калия ($3,23; 3,07; 3,0; 2,9; 2,88 \text{ \AA}$). С увеличением фосфорной кислоты в исходной смеси до 3 молей в продуктах по рентгенограмме можно предположить наличие метафосфата калия ($3,75; 3,42; 2,25 \text{ \AA}$).

Установлены химизм процессов, протекающих при нагревании изученных смесей при $400\text{--}900^\circ\text{C}$, состав и свойства полученных продуктов и намечены условия получения нового калиево-магниево-фосфорного удобрения из фосфорита и полигалита.

Выводы

1. Изучены термические превращения эквимольной смеси сульфатов калия и магния и фосфорной кислоты (2—4 моля) в интервале температур $400\text{--}900^\circ\text{C}$.

2. Показано, что независимо от соотношения исходных реагентов до 700°C взаимодействие протекает в твердой фазе с образованием при резкой закалке рентгеноаморфных продуктов.

Согласно ИК-спектрам и рентгенограммам, в продуктах, полученных при $400\text{--}600^\circ\text{C}$, независимо от исходного соотношения идентифицированы триметафосфат калия — магния и пиросульфат (сульфат) калия, при 700°C и выше — стекла полифосфатного состава.

3. Установлено, что повышение содержания фосфорной кислоты от 2 до 4 молей на эквимольную смесь сульфатов калия и магния и нагревание в интервале 700—900 °С резко снижают содержание SO_3 в продуктах и уменьшают их растворимость в воде ($K_{\text{VI}} = 76,3-70,6$, $K_{\text{VII}} = 77,9-53,3$, $K_{\text{VIII}} = 36,7-19,1\%$).

4. Полученные результаты по термическим превращениям смесей позволили наметить условия получения нового PKMg-удобрения из фосфорита, полигалита, серной кислоты ($\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{MgSO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1 : 2$ при 700—800 °С) и выяснить основное направление реакций, протекающих при этом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин А. Я. А. с. 55840 (СССР) // Оpubл. в Б. и. 1939. № 20.
2. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И., Экигелис А. В. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1965. № 3. С. 3—14.
3. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И., Ордабаева А. А. А. с. 812787 (СССР) // Оpubл. в Б. и., 1981. № 10.
4. Higuchi Motoshige, Kure hara Kiyshi J. // Sci. Soil. and Manure, Jap. 1972. V. 43, N 12. P. 460—466.
5. Бектуров А. Б., Тихонов В. В., Эсик В. К. // Тр. ИХН АН КазССР, 1967. Т. 16. С. 42—61.
6. Бронников А. Х., Имханицкая С. М. // Журн. прикл. хим. 1960. Т. 33, № 8. С. 1733—1739.
7. Беремжанов Б. А., Покровская Ю. А., Серазетдинов Д. З., Полетаев Э. В. // Журн. неорг. хим. 1974. Т. 19, № 3. С. 734—736.
8. Пат. США № 3048471.
9. Thilo E., Blumental G. // Z. anorg. und allg. Chem. 1966. Bd. 348. S. 1—112.
10. Lampe F. // Z. anorg. und allg. Chem. 1969. Bd. 367, N. 3—4. S. 170—188.
11. Эсик В. К. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Алма-Ата, 1968.
12. Бектуров А. Б., Ержанова Р. С., Горинская В. С., Литвиненко В. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1975. № 2. С. 1—9.
13. Бектуров А. Б., Ильясова А. К., Кентаева М. М. Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, 1970. С. 132.

О СВОЙСТВАХ УЛЬТРАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СООБЩЕНИЕ III. КАЛИЙНЫЕ И КАЛИЙ-КАЛЬЦИЕВЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА¹

Ранее [1] нами показано, что на основе фосфорного ангидрида и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов можно получить продукты мета- и ультрафосфатного состава, содержащие

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1972. № 5. С. 1—5. Соавторы С. И. Калмыков, К. В. Хон.

от 60 до 80 % P_2O_5 (до $R \approx 0,3$). Невозможность синтеза более обогащенных фосфором стекол ($R < 0,3$) свидетельствует об их термической нестабильности.

Высокое содержание цитратно-растворимой пятиокиси фосфора (до 80 %) делает полученные фосфаты весьма перспективными для технологии удобрений. Однако одним из главных требований, предъявляемых к удобрениям, является наличие водорастворимой P_2O_5 . Содержание ее в синтезированных нами стекловидных фосфатах колеблется в довольно широких пределах.

Как видно из рис. 1 (кривая 1), все фосфаты калия с $R \leq 1$, имеющие свыше 3 % SO_3 , практически нацело растворяются в воде. Влияние сульфат-иона на их растворимость в воде, вероятно, аналогично действию этой добавки на метафосфат [2].

В отличие от фосфатов, для синтеза которых применялся сульфат калия, ультрафосфаты, полученные на основе карбоната калия, имеют несколько иную зависимость количества водно-растворимой пятиокиси фосфора от содержания окислов калия и фосфора. Кривая 2 (рис. 1) свидетельствует о наличии минимума в области составов с $R = 0,5 - 0,6$. Слева и справа (до $R = 1$) от этого минимума величина водно-растворимой пятиокиси фосфора близка к общему ее содержанию. В метафосфатной области количество ее вторично резко падает вследствие быстрой кристаллизации соли Курроля.

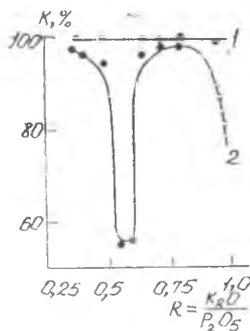


Рис. 1. Зависимость содержания воднорастворимой P_2O_5 в ультрафосфатах калия от их состава. Исходная шихта: 1 — $K_2SO_4 + nP_2O_5$ (ультрафосфат содержит 3—5% SO_3); 2 — $K_2CO_3 + nP_2O_5$

В кальциевых и магниевых ультрафосфатах, которые нам удалось получить ($MeO : P_2O_5 = 0,5 - 0,9$), водно-растворимая форма фосфорного ангидрида не превышает 2—3 %, а в сложных калий-кальций-магниевых она зависит от количества введенной в шихту пятиокиси фосфора и уменьшается с увеличением окислов металлов так, что, начиная с $R = 0,5$, образцы перестают растворяться в воде. В противоположность калиевым фосфатам увеличению рас-

творности сложных калий-кальций-магневых фосфатов совершенно не способствует сульфат-ион.

С целью выяснения возможности синтеза на основе P_2O_5 высококонцентрированных водно-растворимых удобрений изучено взаимное влияние катионов калия, кальция и магния на свойства фосфатов, образующихся в системах: $P_2O_5-CaO-K_2O^2$; $P_2O_5-MgO-K_2O$ и $P_2O_5-MgO-CaO-K_2O$.

Опыты проводили при температуре $900^\circ C$. Продолжительность нагревания шихт 15 мин. Соотношение между окислами калия и кальция, калия и магния выдерживалось в пределах от 1 до 4, а

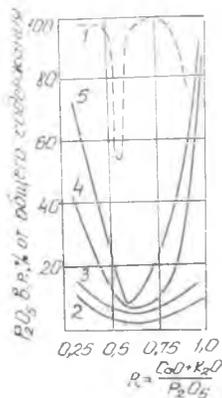
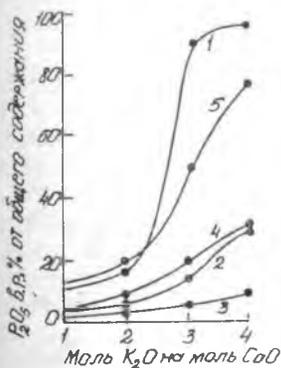


Рис. 2. Изменение содержания водно-растворимой P_2O_5 в двойных кальций-калийных фосфатах в зависимости от количества окиси калия. Значения $R =$

$$= \left(\frac{K_2O + CaO}{P_2O_5} \right): 1 - 1,0; 2 - 0,8; 3 - 0,6; 4 - 0,5; 5 - 0,3$$

Рис. 3. Изменение содержания водно-растворимой P_2O_5 в двойных Ca-K-фосфатах в зависимости от R : 1 — без CaO; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4

значение $R = K_2O + \Sigma MeO / P_2O_5$ изменялось от 0,3 до 1. В настоящем сообщении рассматриваются результаты опытов только по синтезу водно-растворимых калий-кальциевых фосфатов с $R \leq 1$.

Данные, характеризующие зависимость растворимости двойных калий-кальциевых стекловидных фосфатов в воде от содержания в них окиси калия, представлены на рис. 2. Как видно, во всех случаях с увеличением количества K_2O в шихте растет содержание водно-растворимой формы P_2O_5 в образующихся продуктах. Эта зависимость наиболее выражена у фосфатов с $R=1$ (кривая 1).

Зависимость растворимости калий-кальциевых фосфатов в воде от значения $R = mCaO + nK_2O / (m+n)P_2O_5$ показана на рис. 3. При

² Вместо окиси калия для составления смесей использовали карбонат калия.

всех изученных соотношениях $\text{CaO}:\text{K}_2\text{O}$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) кривые, свидетельствующие об изменении содержания водно-растворимой P_2O_5 от R , характеризуются наличием минимума в ультрафосфатной области ($R=0,5-0,6$). Причем наиболее резкое уменьшение P_2O_5 с приближением состава фосфата к $R=0,5-0,6$ с любой стороны наблюдается у образцов с соотношением $\text{K}_2\text{O}:\text{CaO}$, равным 3 и 4 (кривые 4 и 5). В меньшей степени этот минимум растворимости в воде проявляется у стекол, содержащих окислы калия и кальция в соотношении 1:1 и 2:1 (кривые 2 и 3).

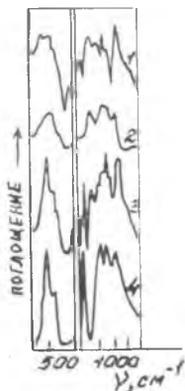


Рис. 4. ИК-спектры поглощения Са—К продуктов: 1 — водно-растворимый фосфат с $R=1$, при 900°C ; 2 — соль Курроля, модифицированная 5% CaO ($K_{\text{в.р.}}=65\%$); 3 — фосфат с $R=1$ при 500°C ($K_{\text{в.р.}}=65\%$); 4 — нерастворимый в воде остаток образца 3

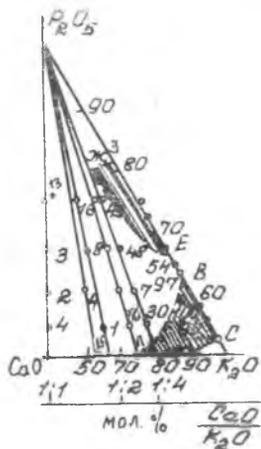


Рис. 5. Диаграмма зависимости содержания $\text{P}_2\text{O}_{\text{в.р.}}$ в фосфатах от изменения их состава

Следовательно, зависимость растворимости двойных калий-кальциевых фосфатов в воде от изменения содержания фосфорного ангидрида в них такая же, как у конденсированных фосфатов калия. Однако двойные фосфаты с высоким содержанием окиси калия ($\text{K}_2\text{O}:\text{CaO} \geq 3,0$, кривые 4, 5) имеют почти 100% растворимость в воде и в области $R=1$, тогда как в калиевом фосфате с тем же значением R водно-растворимая P_2O_5 практически отсутствует вследствие кристаллизации соли Курроля из расплава при его охлаждении. У двойных калий-кальциевых фосфатов в этой области составов не происходит кристаллизации соли Курроля, хотя ИК-спектр образца (рис. 4, спектр 1) с $R=1$ ($K_{\text{в.р.}} \approx 98\%$) имеет все характерные для этой соли группы частот, но полосы

размыты и разрешение плохое. Дебаеграмма такого образца указывает на аморфность вещества. Необходимо отметить, что ИК-спектр соли Курроля, содержащий 5% «модификатора» — СаО (рис. 4, спектр 2), значительно отличается от описанного выше³, хотя разница в содержании P_2O_5 в них не превышает 5—6%.

При снижении температуры процесса получения двойного фосфата от 900 до 500 °С растворимость его в воде несколько уменьшается ($K_{в.р} \approx 65\%$) и, как следует из рис. 4 (спектр 3), продукт представлен смесью фосфатов, состоящей из метафосфата калия и двойного калий-кальциевого триметафосфата, описанного в работах [3—6]. Присутствие последнего очень хорошо подтверждается рентгенофазовым анализом и ИК-спектром не растворимого в воде остатка, из которого удален вымыванием растворимый метафосфат калия.

ИК-спектры двойных калий-кальциевых фосфатов ультрафосфатной области практически ничем не отличаются от описанных ранее тройных калий-кальций-магниевого ультрафосфатов. Все изменения в их спектрах также наблюдаются при $R=0,5$ [7].

Таким образом, содержание водно-растворимой пятиокиси фосфора в двойных калий-кальциевых фосфатах зависит как от соотношения между окислами калия и кальция, так и от соотношения суммы окислов металлов и фосфорного ангидрида в этих фосфатах.

На основании данных по изучению содержания водно-растворимой P_2O_5 фосфатов в системе $CaO-K_2O-P_2O_5$ нами построена часть тройной диаграммы, охватывающая область с составами от 50 до 100% молярных P_2O_5 и от 0 до 50% молярных СаО и K_2O (рис. 5). На этой диаграмме прямые, проведенные из точки со 100% содержанием P_2O_5 на ось СаО— K_2O , соответствуют изомолекулярному составу смеси окислов кальция и калия. Если провести прямые, параллельные оси состава СаО— K_2O , до пересечения с осью $P_2O_5-K_2O$, то по отсеченным отрезкам на оси $P_2O_5-K_2O$, можно определить соотношение между данной изомолекулярной смесью суммы окислов металлов и фосфорным ангидридом.

Диаграмма выражает зависимость содержания водно-растворимой пятиокиси фосфора в фосфатах (относительно общей P_2O_5 , $K = P_2O_{5, в.р} / P_2O_{5, общ} \cdot 100$) от изменения соотношения между окислами фосфора, кальция и калия. Заштрихованные части ее указывают на наличие двух областей существования стекловидных фосфатов с высоким ($\geq 90\%$) значением K : АВСД — от 53 до 63 мол.% P_2O_5 и ЕЖЗ — более 66 мол.% P_2O_5 .

Продукты, состав которых попадает в часть диаграммы с содержанием больше 60 мол.% фосфорного ангидрида (независимо от растворимости в воде), обладают значительной гигроскопично-

³ Спектр представлен Г. К. Евтушенко.

стью. Последняя резко уменьшается по мере приближения состава фосфата к соотношению $(\text{MeO} + \text{Me}_2\text{O}) : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$, и поэтому такие фосфаты могут быть использованы в качестве высококонцентрированных водно-растворимых удобрений.

Выводы

1. Исследована зависимость содержания водно-растворимой пятиокси фосфора в фосфатах от условий их получения и состава. Установлено, что все изученные фосфаты калия ультрафосфатной области, за исключением образцов с соотношением $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,5-0,6$, имеют высокую растворимость в воде.

2. Содержание водно-растворимой P_2O_5 в двойных калий-кальциевых фосфатах зависит от соотношения между окислами калия и кальция, а также от суммы окислов металлов и фосфорного ангидрида в этих фосфатах.

3. Построена диаграмма зависимости содержания водно-растворимой пятиокси фосфора (относительно общего ее количества) в сложных фосфатах от изменения их состава, позволяющая выбирать состав шихты для получения продуктов, содержащих 60—65 % водно-растворимой P_2O_5 с хорошими физическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров А. Б., Калмыков С. И., Малахова К. И., Хон К. В. // Химия и технология минеральных удобрений и природных солей. Алма-Ата, 1969. С. 48.
2. Бектуров А. Б., Серазетдинов Д. З. и др. // Журн. неорг. хим. 1969. Т. XIV, № 8. С. 2039.
3. Andrieu R., Diament R. // Compt. rend. 1964. V. 259. P. 4708.
4. Andrieu R., Diament R., Durif A., Pouchot M., Duc T. // Compt. rend. 1966. V. A B, N 262. P. 718.
5. Серазетдинов Д. З., Кручинина А. Д., Полетаев Э. В. // Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, 1970. С. 30.
6. Бектуров А. Б., Ильасова А. К., Кентаева М. М. // Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, 1970. С. 132.
7. Бектуров А. Б., Калмыков С. И., Хон К. В., Полетаев Э. В. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 1.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕТИЧНЫЕ PO_4 -ГРУППЫ¹

Третичные PO_4 -группы могут содержаться не только в ультрафосфатах, но и в других конденсированных фосфатах, состав которых определяется соотношением $MeO(Me_2O):P_2O_5=1$. Одной из причин присутствия их в таких фосфатах, синтезированных, например на основе элементарного фосфора, по-видимому, является недостижение равновесия структурной перестройки.

Предыдущими нашими работами установлено, что свойства конденсированных фосфатов, содержащих третичные PO_4 -группы, в значительной степени отличаются от свойств аналогичных по валовому составу соединений, но не имеющих этих групп. В связи с этим получение дополнительных данных, характеризующих фосфаты, в которых часть фосфора связана в точки разветвления, представляет как теоретический, так и практический интерес.

В данной работе изучено взаимодействие стекловидных ультрафосфатов щелочных и щелочноземельных металлов с водой и ее парами, газообразным аммиаком, сульфатами, карбонатами и хлоридами натрия, калия, кальция и магния.

Аналогичные исследования проведены также со сложными фосфатами одно- и двухвалентных металлов, имеющих $R=1$ и предположительно содержащих точки разветвления, косвенным доказательством наличия которых являются данные ИК-спектроскопии и концентрация водородных ионов в водных растворах рассматриваемых фосфатов.

Установлено, что механизм взаимодействия обеих групп указанных выше фосфатов с водой и ее парами многостадийный. Он состоит из гидролитического расщепления фосфата по точкам разветвления и последующего гидролиза образующихся продуктов. Первая стадия его — реакция гидролитической дегградации PO_4 -групп, как и в случае с ультрафосфатами натрия [1, 2], относится к реакциям первого порядка, не зависит от pH среды и ускоряется с повышением температуры. Рассчитаны их константы скоростей при 50, 100, 140 и 190 °C и показано, что существенное влияние температуры наблюдается выше 140—150 °C, когда скорость реакции, например для кальциевого ультрафосфата, возрастает в 56 (при 140 °C) и 322 раза (при 190 °C) по сравнению с 50 °C.

Рассчитаны также энергии активации реакций гидролитического расщепления ультрафосфатов кальция и магния. Получен-

¹ В кн.: *Неорганическая химия и технология неорганических веществ: VI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / Рефераты докладов и сообщений*. 1975. № 1. С. 156—157. Соавторы С. И. Калмыков, К. В. Хон, Н. П. Шевченко.

ные результаты показали, что она не зависит от температуры, и для кальциевого ультрафосфата, содержащего 22 % фосфора в виде точек разветвления, оказалась равной 12,7 ккал/моль и близкой к значению, определенному ранее [3] для гидролиза ультрафосфата натрия (15,4 ккал/моль). Обе эти величины примерно равны половине энергии активации (25 ккал/моль), необходимой для разрыва —P—O—P-связей при гидролизе полифосфатов [4]. Последнее свидетельствует о том, что скорость гидролитического расщепления по точкам разветвления значительно выше скорости деградации концевых и срединных групп.

Показано, что взаимодействия аммиака с третичными PO_4 -группами конденсированных фосфатов при нормальном давлении не происходит, тогда как реакционная способность этих фосфатов во взаимодействии с солями, содержащими летучий кислотный остаток, обуславливается именно наличием точек разветвления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aiken S. M., Gill I. B. // J. inorg. nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2460.
2. Gill I. B., Riaz S. A. // J. Chem. Soc. 1969. V. 5. P. 845.
3. Thilo E., Sunntag A. // Z. anorg. allg. Chem. 1957. Bd. 29. N 1—4. S. 186.
4. Thilo E., Winkler W. // Z. anorg. allg. Chem. 1957. Bd. 291. S. 164.

ПЛАВКОСТЬ В СИСТЕМЕ NH_4PO_3 — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ¹

Как известно, в системах типа $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ — $\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$ имеет место взаимодействие с образованием бинарных соединений с P_3O_9 - или P_4O_{12} -анионами. Можно ожидать, что в изучаемой системе существует двойной триметафосфат состава $\text{NH}_4\text{CaP}_3\text{O}_9$ аналогично KCaP_3O_9 , RbCaP_3O_9 или CsCaP_3O_9 . Его образование наблюдалось нами при термической дегидратации однозамещенного ортофосфата кальция в присутствии солей аммония, а также при дегидратации однозамещенного ортофосфата аммония в присутствии $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

Изучение ликвидуса системы NH_4PO_3 — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ проводили на воздухе, в сосуде Степанова в присутствии аргона и в автоклавах при постоянном давлении аммиака 1—4 атм в интервале составов 0—70 мол. % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ термографическим методом с использованием НТР-64 и Pt—Pt/Rh-термопары.

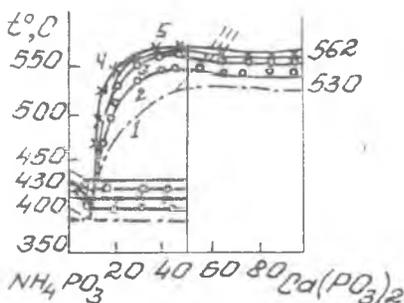
Полученные данные приведены на рисунке. Фазовый состав изучали рентгенографически и ИК-спектроскопически, а также

¹ В кн.: Физико-химическое исследование фосфатов. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по фосфатам. Минск. 1976. С. 194—195. Соавторы А. Менлибаев, Д. З. Серазетдинов, М. Х. Ким, Е. Л. Кривовязов.

химическим методом. Для определения анионного состава применяли бумажную хроматографию.

Показано, что в системе идет взаимодействие с образованием конгруэнтно-плавящегося при давлении 3—4 атм (аммиак) соединения состава 1 : 1 с P_2O_5 -анионом. Его температура плавления

Ликвидус в системе NH_4PO_3 — $Ca(PO_3)_2$: 1 — на воздухе; 2 — $P=1$ атм (аммиак); 3 — $P=2$ атм (аммиак); 4 — в закрытом сосуде Степанова при исходном давлении 1 атм (аргон); 5 — 3—4 атм (аммиак)



570 °С. Низкоплавкая эвтектика содержит 90 мол. % NH_4PO_3 ($t_{пл}=430$ °С), а вторая эвтектика — 40 мол. % NH_4PO_3 ($t_{пл}=562$ °С). По мере увеличения содержания в системе $Ca(PO_3)_2$ равновесное давление аммиака понижается.

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

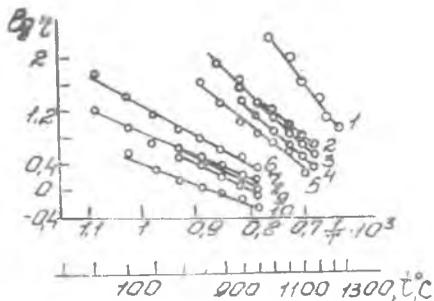
При синтезе индивидуальных конденсированных фосфатов и различных продуктов на их основе путем термической обработки, включающей плавление соответствующих исходных веществ, большее влияние на свойства синтезируемых соединений оказывают режим охлаждения и вязкость расплава [1].

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения вязкости расплавов метафосфатов щелочных и некоторых двухвалентных металлов. Исследуемые метафосфаты Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Си получены нами термической дегидратацией соответствующих однозамещенных ортофосфатов с последующим плавлением. Литературные данные по вязкости метафосфатных расплавов весьма ограничены [2] и касаются в основном $NaPO_3$ [3—5], в меньшей степени — $LiPO_3$, KPO_3 [5].

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1976. № 4. С. 1—4. Соавторы В. Б. Рожнов, Д. З. Серазетдинов.

Наиболее полно освещена вязкость расплавов NaPO_3 , но у разных авторов ее значения заметно различаются. Так, по данным [3], вязкость NaPO_3 при 900°C равна $1,8 \text{ Пз}$, в работе [4] для той же температуры приведено значение 4 Пз , а в [5] — $1,2 \text{ Пз}$. Величина вязкости, полученная нами для температуры 900°C , составила $2,2 \text{ Пз}$.

Результаты исследования вязкости метафосфатов Li , Na , K , Rb , Cs , Mg , Ca , Sr , Ba , Cu приведены на рисунке в виде зависимостей от обратной температуры. Эти зависимости для всех перечис-



Зависимость логарифма вязкости от температуры для метафосфатов: 1 — $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$; 2 — $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$; 3 — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; 4 — $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$; 5 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$; 6 — LiPO_3 ; 7 — NaPO_3 ; 8 — KPO_3 ; 9 — RbPO_3 ; 10 — CsPO_3

ленных метафосфатов представляют собой прямые линии, т. е. в исследованном интервале температур описываются уравнения Френкеля [7] для вязкого течения

$$\eta = B \cdot e^{\frac{E\eta}{RT}}$$

Значения энергии активации вязкого течения, вычисленные согласно этому уравнению, приведены в таблице.

Энтропия активации вязкого течения, рассчитываемая по уравнению $S_\eta = \frac{dE\eta}{dT}$ [8], оказалась равной нулю для всех исследованных расплавов, что указывает на отсутствие заметных структурных изменений расплавов в изученном температурном интервале.

Энергия активации в ряду метафосфатов щелочных металлов изменяется незначительно, что свидетельствует о небольших различиях в строении их анионов. Колебания E для этих метафосфатов не коррелируют с изменением каких-либо молекулярных констант и характеристик катионов (радиус, обобщенный момент, потенциал ионизации), хотя абсолютная величина вязкости уменьшается в ряду $\text{LiPO}_3 \rightarrow \text{CsPO}_3$ независимо от того, рассматриваем изотермическую вязкость или вязкость при температуре плавления. Гораздо большие различия в величинах вязкости и энергии актива-

ции наблюдаются между метафосфатами одно- и двухвалентных металлов, что подтверждает существенные различия и в структуре этих метафосфатов.

Основной структурной единицей фосфатных соединений является тетраэдр PO_4^{-3} , у которого максимально могут быть обобществлены три вершины [9]. У соединений метафосфатного состава мостиковыми могут быть лишь два атома кислорода, так как к третьему присоединен катион, который у метафосфатов одно-

Вязкость и энергия активации вязкого течения метафосфатов щелочных и некоторых двухвалентных металлов

Катион	Вязкость η (Пз) при							E, ккал/моль	lg B
	700	800	900	1000	1100	1200	1300		
Li	26,0	9,0	4,0	2,1	—	—	—	20	-3,2
Na	9,0	4,2	2,2	1,3	—	—	—	16	-2,7
K	—	4,0	2,0	1,1	—	—	—	17,5	-2,9
Rb	—	3,6	1,7	0,9	—	—	—	18	-3,2
Cs	3,6	1,5	0,85	0,5	—	—	—	15	-2,9
Cu	—	—	95	23	9	4,8	—	31	-4,0
Mg	—	—	—	—	90	23	8,6	50	-6,2
Ca	—	—	83	22	7,4	3,2	—	36,5	-5,0
Sr	—	—	—	14	4,8	2,3	—	32	-4,4
Ba	—	—	21	7,5	3,6	—	—	28	-3,9

лентных металлов связан с одним, а у метафосфатов двухвалентных металлов — с двумя тетраэдрами. Вследствие этого в последних возможно образование пространственно непрерывных структур, с чем, очевидно, и связано повышение вязкости метафосфатов двухвалентных металлов. В ряду метафосфатов щелочноземельных металлов $Mg \rightarrow Ba$ уменьшается не только абсолютная величина изотермической вязкости, но и энергия активации, тогда как в ряду $LiPO_3 \rightarrow CsPO_3$ ее значения колеблются в пределах 15—20 ккал/моль.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость вязкости расплавов метафосфатов щелочных и некоторых двухвалентных металлов.
2. Показано, что абсолютная величина изотермической вязкости при постоянной валентности уменьшается с ростом радиуса катиона.
3. Метафосфаты щелочноземельных металлов имеют вязкость и энергию активации вязкого течения значительно большие, чем

метафосфаты щелочных металлов, что подтверждает предположение об усложнении структуры расплава при возрастании валентности металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., 1962.
2. Воскресенская Н. К., Соколова Н. Д. // Усп. хим. 1969. Т. 38. С. 1804.
3. Calles C. F., Van Weser I. R., Metcals I. S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1771.
4. Кочергин В. П., Шеврина З. Н., Мадросова Н. В. // Известия АН СССР. Неорг. мат. 1968. № 4. С. 436.
5. Gytzov I., Strelzina M. W., Popov E. // Известия отд. наук Бълг. 1968. № 1. P. 19.
6. Виноградов Г. В. Ротационные приборы. М., 1969.
7. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., 1945.
8. Немилев С. В. // Журн. прикл. хим. 1964. Т. 37. С. 293.
9. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970.

ПЛОТНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ

$\text{KPO}_3\text{—Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ¹

В ряде случаев получение и применение конденсированных фосфатов связаны с процессом их плавления [1, 2]. В то же время физико-химические свойства таких расплавов сравнительно мало изучены. Имеется несколько работ, посвященных исследованию расплавов различных областей системы $\text{Na}_2\text{O—P}_2\text{O}_5$ [3—6], а также результатам изучения плотности и поверхностного натяжения расплавов систем $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{—KPO}_3$, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{—NaPO}_3$ [7].

Следует отметить, что данные разных авторов по физико-химическим свойствам расплавов при высоких температурах часто заметно различаются, особенно вязкость. Так, ее значения для NaPO_3 , приводимые в работах [2, 3, 6], имеют расхождения до 100—150%. Эти различия, вероятно, объясняются трудностями методического характера и, в частности, сложностью градуировки вискозиметра при высоких температурах.

Нами исследованы температурные зависимости плотности и вязкости расплавов в системах $\text{KPO}_3\text{—Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Плотность определяли методом взвешивания платинового тела. Установка для автоматического измерения и регистрации плотности была изготовлена на базе полумикровесов БМ-20-М аналогично описываемой в работе [8]. Точность измерения плотности 0,5%. Вязкость измеряли вибрационным вискозиметром, изготовленным

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1979. № 2. С. 1—5. Соавторы В. Б. Рожнов, Д. З. Серазетдинов.

в лаборатории. Вискозиметр использовался в амплитудно-амплитудном варианте [9]. Исследования вели в платиновых тиглях объемом 5 мл с родиевым датчиком. Градуировку вискозиметра осуществляли по расплавам с хорошо изученными температурными зависимостями вязкости, а также по растворам сахара в глицерине, вязкость которых одновременно измеряли методом падающего шарика. Воспроизводимость показаний вискозиметра 2—3 %, температуру измеряли Pt—Pt/Rh-термопарой, погружаемой непосредственно в расплав.

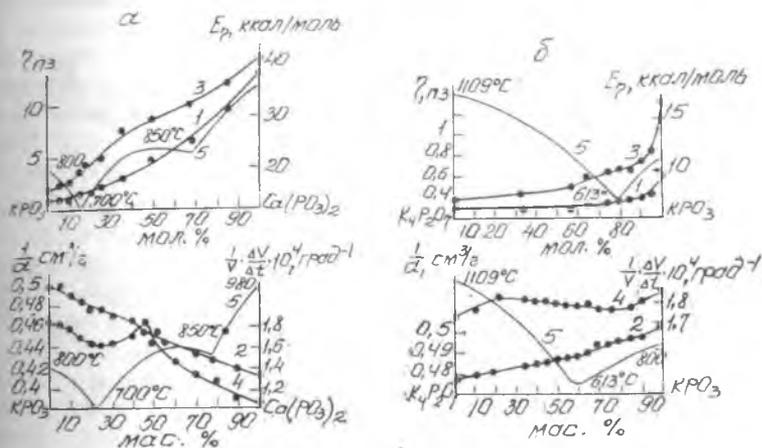


Рис. 1. Концентрационные зависимости изотермического ($1000^\circ C$) удельного объема (1), изотермической ($1000^\circ C$) вязкости (2), энергии активации вязкого течения (3) и коэффициента объемного расширения (4) в системе $KPO_3-Ca(PO_3)_2$ (а); б — то же, для $1109^\circ C$ (1) и $1050^\circ C$ (2) в системе $KPO_3-K_4P_2O_7$; 5 — ликвидус

Значения вязкости метафосфатов калия и кальция, полученные с помощью вибрационного вискозиметра, несколько меньше найденных нами ранее [10] ротационным вискозиметром. Это связано, вероятно, с тем, что исследования вели в корундизовых тиглях и материал тигля растворялся в расплавах метафосфатов.

Результаты изучения температурных зависимостей плотности и вязкости расплавов системы $KPO_3-Ca(PO_3)_2$ приведены на рис. 1, а. Отклонения удельного объема от аддитивности отрицательны для всех промежуточных составов и достигают максимума ($\sim 1,5\%$) в области 40—50 мас. % $Ca(PO_3)_2$. Полученные зависимости $1/\alpha$ от температуры в изученном температурном интервале представляют собой прямые линии. Зависимость коэффициента объемного термического расширения (КОТР) от состава в интерва-

ле 900—1000 °С имеет минимум при 20—30 мас. % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и максимум при 45 мас. % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

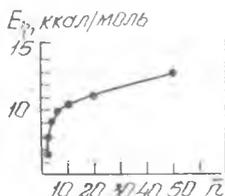
Сопоставление зависимости КОТР с ликвидусом системы позволяет предположить, что вышеупомянутый минимум связан со структурными изменениями эвтектического характера, а максимум — с отражением в расплаве взаимодействия между компонентами, приводящего при кристаллизации к образованию соединения $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$.

Температурные зависимости вязкости как индивидуальных компонентов, так и их смесей удовлетворительно описываются широко известным уравнением Френкеля для вязкого течения [11]. Лишь для чистого метафосфата кальция и близких к нему составов эта зависимость в аррениусовых координатах имеет существенную кривизну, и, таким образом, энергия активации вязкого течения (E_η) является функцией температуры. Так, для $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ при температурах 1100—1200 °С $E_\eta = 28—30$, а при 800—900 °С — 40—44 ккал/моль. Зависимость энергии активации вязкого течения от состава имеет небольшое положительное отклонение от аддитивности при 40 мол. % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и отрицательные отклонения в эвтектических областях. Как и следовало ожидать, при столь незначительных отклонениях E_η от аддитивности изотерма вязкости практически имеет вид, характерный для идеальных смесей. Положительное отклонение, вероятно, так же, как и максимум на зависимости КОТР, вызвано частичным взаимодействием компонентов в расплаве. Рост энергии активации вязкого течения и плотности в направлении $\text{KPO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ связан с усилением межмолекулярного взаимодействия при увеличении концентрации двухзарядного катиона, приводящего к усложнению формы молекул и образованию пространственно-непрерывных структур за счет P—O—M—O—P-связей между соседними цепочечными молекулами.

В системе $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ отклонения удельного объема от аддитивности не превышают 0,5—0,6 %, что свидетельствует об отсутствии существенных изменений в характере межмолекулярного взаимодействия. На зависимости КОТР от состава имеется небольшой размытый максимум при 20—30 мас. % KPO_3 и аналогичный минимум при 75—85. Наличие экстремальных точек, возможно, связано со структурными изменениями в сфере дальнего порядка. Отклонения изотерм вязкости от идеальности (E_η от аддитивности) в этой системе отрицательны во всей области составов и весьма значительны. Однако эти отклонения, по нашему мнению, связаны не со структурными изменениями в расплаве, об отсутствии которых свидетельствует зависимость удельного объема от состава, а с затруднениями, возникающими при расчете молярных процентов. Так как для полифосфатов со степенью полимеризации,

приближающейся к бесконечности, и для ультрафосфатов понятие молекулярного веса теряет смысл, то расчет мольных процентов ведут исходя из молекулярного веса одного структурного звена. В данном случае молекулярный вес одного компонента ($K_4P_2O_7$) имеет вполне определенное значение. У второго (KPO_3) истинный молекулярный вес неизвестен, и расчет мольных процентов вели как обычно, на группу KPO_3 . Но учитывая, что в вязком течении метафосфатов, имеющих в расплаве молекулярное цепочечное

Рис. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения от средней расчетной степени полимеризации в системе $KPO-K_4P_2O_7$



строение, принимают участие, вероятно, не целые молекулы, а обрывки цепей, сегменты и просто короткие молекулы, существующие в расплаве ввиду дисперсии молекулярного состава [12], и то, что единицей вязкого течения в расплаве $K_4P_2O_7$, вероятнее всего, является отдельная молекула (анион) со степенью полимеризации, равной двум, по-видимому, правомерно предположить, что мольный состав в этой системе необходимо рассчитывать, представив ее в виде $K_4P_2O_7-n(KPO_3)$. В данном случае n должно соответствовать числу групп KPO_3 , входящих в единицу вязкого течения расплава метафосфата калия.

Критерием правильности подбора n должно служить минимальное отклонение зависимости E_a от аддитивной при выражении состава в мольных процентах, рассчитанных с учетом n , находящихся в пределах 10—14.

Число структурных звеньев в единице вязкого течения расплава KPO_3 можно оценить несколько иначе. На рис. 2 приведена зависимость E_a в этой системе от средней расчетной степени полимеризации (\bar{n}). Как видно из рисунка, эта зависимость немонотонна: при росте n от 2 до 4 E_a увеличивается на 1,2 ккал/моль на каждую единицу n . Далее, при возрастании средней расчетной степени полимеризации от 4 до 10 отношение E_a/n резко уменьшается и после $n=10$ становится сравнительно постоянным и равным $\sim 0,07$. Вследствие этого есть основание предположить, что при росте n от 2 до 4 единица вязкого течения тождественна молекуле, а в дальнейшем наблюдается все увеличивающееся отставание в росте раз-

меров единицы вязкого течения по сравнению с \bar{n} , что, вероятно, связано с разрывами цепочечных молекул, а также дисперсией молекулярного состава. В этом случае вклад одного структурного звена, входящего в единицу вязкого течения, в E_{τ} , по-видимому, можно считать равным 1,2 ккал/моль. Тогда экстраполяцией левой ветви зависимости E_{τ} от \bar{n} можно оценить величину энергии активации вязкого течения ортофосфата калия (5,4 ккал/моль) и значение неаддитивного вклада первого структурного звена ($n=0$, $E_{\tau}=4,2$ ккал/моль).

Исходя из этих представлений, количество структурных звеньев, входящих в единицу вязкого течения KPO_3 , может быть выражено как частное от деления разности энергии активации вязкого течения метафосфата калия (16 ккал/моль) и неаддитивного вклада первого структурного звена на вклад в E_{τ} одной структурной группы, т. е. $\frac{16-4,2}{1,2} \approx 10$, что согласуется с предыдущей оценкой.

В работе [13] дан теоретический вывод уравнения для вычисления E_{τ} . В полученное выражение входит коэффициент (обозначенный автором b_0), учитывающий количество структурных групп, принимающих участие в вязком течении. Анализируя экспериментальные значения E_{τ} , автор [13] приходит к выводу, что этот коэффициент имеет следующие значения: для типичных стеклообразующих расплавов 3,5—4,5; для нетипичных — 1—2; для систем, не способных к стеклообразованию (металлы), 0,25. При этом он придерживается общепринятых представлений о том, что в простых жидкостях (металлы) мигрирующей единицей вязкого течения является отдельный атом.

Таким образом, можно предположить, что для придания b_0 смысла количества звеньев, содержащихся в кинетически активной единице, необходимо умножить его на коэффициент, близкий к 4, исходя из того, что для простых жидкостей ($b_0=0,25$) единица течения включает 1 атом. Для $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, располагающегося между нетипичными стеклообразующими расплавами и расплавами, не способными к стеклообразованию, логично принять $b_0=0,5-0,75$, что соответствует 2—3 структурным звеньям в единице течения и согласуется с числом групп KPO_3 , входящих в молекулу пиррофосфата калия. Для KPO_3 , занимающего промежуточное положение между типичными и нетипичными стеклообразующими расплавами, $b_0=2,5-3$, а единица течения 10—12 структурных звеньев, что совпадает с нашими оценками.

Выводы

Изучены температурные зависимости плотности и вязкости расплавов систем $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{KPO}_3\text{—Ca(PO}_3)_2$. Показано, что химическое взаимодействие в системе $\text{KPO}_3\text{—Ca(PO}_3)_2$, фиксируемое диаграммой плавкости, при мольном соотношении компонентов 1:1 отражается на зависимостях КОТР и E_η от состава. Смещение экстремальных точек на вышеупомянутых зависимостях от стехиометрии обусловлено, вероятно, тем, что взаимодействие в расплаве протекает лишь частично. На основании зависимости E_η от состава в системе $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ сделана попытка оценить размеры единицы вязкого течения в расплаве KPO_3 . Полученная величина составляет 10—12 структурных звеньев KPO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Серазетдинов Д. З., Кручинина А. Д. // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974. С. 13.
2. Кочергин В. П., Шеврина З. Н., Мардиросова И. В. // Неорг. материалы. 1968. Т. 4. С. 436.
3. Callis C. E., Van Vesper J. R., Metcalf J. S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1771.
4. Кочергин В. П., Ханжина Т. А., Шеврина З. А., Метальников Б. И. // Неорг. материалы. 1975. Т. 11. С. 2203.
5. Callis C. F., Van Vesper J. R., Metcalf J. S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1468.
6. Qytzov L., Strelzina M. W., Popov E. // Изв. отд. наук Болг. 1968. № 1. С. 19.
7. Кривовязов Е. Л., Воскресенская Н. К. // Химия и технология конденсированных фосфатов: Труды Второго всесоюзного совещания по фосфатам. Алма-Ата, 1970. С. 27.
8. Сахаров А. И. Весы в физико-химических исследованиях. М., 1968. С. 56.
9. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Вибрационный метод измерения вязкостей. Новосибирск, 1970.
10. Бектуров А. Б., Рожнов В. Б., Серазетдинов Д. З. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1975. № 4. С. 1.
11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., 1945.
12. Ван Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения. М., 1962.
13. Гуцов И. // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. С. 431.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ КАРАУ. И АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ¹

Как известно, большинство фосфорных удобрений, применяемых в сельском хозяйстве, являются солями ортофосфорной кислоты. Пиро- и метафосфаты содержат значительно больше пятиоксида фосфора, чем ортофосфаты, однако в агрохимической практике они применяются еще ограниченно. Так, если в монофосфате кальция находится 56 % P_2O_5 , то в метафосфате — 71 %. Повышенное содержание фосфорного ангидрида в дегидратированных фосфатах обусловлено потерей воды при переходе от орто- к пиро- и метафосфатам.

Однозамещенный фосфат кальция при термическом обезвоживании превращается в метафосфат по уравнению



Другой способ получения метафосфата кальция, который уже применяется в промышленности [1, 2], заключается во взаимодействии фосфорного ангидрида с трех- или двухзамещенными ортофосфатами при 800—1200 °С:



Метафосфат кальция, полученный тем или иным путем, представляет собой продукт конденсации, в котором пятиокись фосфора находится в цитратно-растворимой форме. Однако при обработке его растворами аммонийных солей могут быть выделены водно-растворимые фосфаты. Так, метафосфат кальция обрабатывают раствором углекислого аммония и после отделения от карбоната кальция получают продукт, содержащий водно-растворимую P_2O_5 [3]. В другом случае [4] водно-растворимый трикальцийдиаммоний пирофосфат $Ca_3(NH_4)_2 \cdot (P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ образуется при взаимодействии $Ca(PO_3)_2$ с NH_4OH . В английском патенте [5] описывается метод получения полифосфатов аммония, имеющих линейное строение и содержащих структурную единицу типа $(PO_3)^-$, ассоциированную аммониевым катионом. Они образуются при нагревании до температуры 400 °С по реакции



где (I) — полифосфат аммония.

Аналогичные результаты по содержанию P_2O_5 в водно-раство-

¹ Известия АН КазССР. Серия химическая. 1966. № 2. С. 81—86. Соавторы М. А. Дыкканбаев, В. В. Тихонов.

римой форме были получены и нами при спекании фосфоритов Каратау как с сульфатом аммония [6], так и в смеси его с серной кислотой при температурах 400—500 °С.

В статье приводятся результаты опытов по разложению фосфоритов Каратау смесью серной и фосфорной кислот в присутствии аммонийных солей. Опыты проводили с образцом фосфорита следующего химического состава, %: P_2O_5 26,0; CaO 41,7; MgO 1,7; R_2O_3 2,2; F 2,7; нерастворимый остаток 16,4; потери при прокаливании 7,5. Для разложения фосфатного вещества применяли серную (94,3 %), ортофосфорную (21,8 %) кислоты, а также добавляли чистые аммонийные соли: NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Стехиометрическая норма серной кислоты соответствовала образованию дифосфата, а фосфорной — монофосфата кальция. Количество аммонийных солей рассчитывали на частичное или полное образование моноаммонийфосфата.

Шихту, состоящую из фосфорита, минеральных кислот и аммонийной соли, предварительно обезвоживали, а затем прокаливали при температурах 200—500 °С. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой².

Исходя из принятых стехиометрических норм серной, фосфорной кислот и аммонийных солей (в частности $(NH_4)_2SO_4$), была рассчитана шихта, которая имела соотношение: 100 г фосфорита + 43,5 г H_3PO_4 + 38,8 г H_2SO_4 + 50 г $(NH_4)_2SO_4$.

Изучив влияние продолжительности спекания реагентов при температуре 350 °С, выяснили, что термическое обезвоживание монофосфатов с образованием дегидратированных фосфатов протекает в течение первых 30 мин. Это время и было принято за оптимальное при изучении влияния температуры и состава шихты на образование усвояемых форм фосфорного ангидрида. Температуру процесса изменяли от 200 до 500 °С, а норму сульфата аммония варьировали от 3 до 50 г на 100 г фосфорной руды.

Как следует из данных табл. 1, в температурном интервале 200—500 °С коэффициент превращения P_2O_5 в усвояемую форму практически не изменяется и составляет в среднем 95 %, в то время как при 500 °С для водно-растворимой P_2O_5 он снижается до 74 %. С повышением температуры процесса также происходит частичное разложение фосфатов аммония, вследствие чего количество аммиака в конечных продуктах уменьшается с 6,1 при 200 до 4,1 % при 500 °С.

Несмотря на то, что коэффициент разложения по усвояемой P_2O_5 при 200 °С несколько выше, чем при более высоких температурах, мы приходим к выводу о целесообразности процесса взаи-

² Методика определения P_2O_5 и NH_3 описана в статье [6].

модействия фосфорита со смесью H_3PO_4 и H_2SO_4 в присутствии аммонийных солей при температуре не ниже $350^\circ C$, так как при этом происходит более полное термическое обезвоживание продуктов с образованием негигроскопичных дегидратированных фосфатов, что не было отмечено для продуктов, полученных при $200^\circ C$, так как при этих условиях они находятся или в виде безводной соли³, или в виде кислых пирофосфатов. Последние весьма гигроскопичны, вследствие чего продукт обладает плохими физическими свойствами.

Таблица 1. Влияние температуры на степень разложения фосфоритов Каратау (время 30 мин, состав шихты: 100 г. фосфата+53,5 г H_3PO_4 +38,8 г H_2SO_4 +50 г $(NH_4)_2SO_4$, вес. %

$t, ^\circ C$	NH_3	$K_{в.р}$	$K_{усв}$
200	6,1	95,0	97,3
250	5,9	93,8	96,9
300	5,7	92,5	96,2
350	5,4	91,6	95,4
400	4,9	82,6	94,9
450	4,5	77,4	94,2
500	4,1	74,0	94,0

Таблица 2. Влияние количества сульфата аммония на содержание водно-растворимой P_2O_5 в удобрении (время 30 мин, температура $350^\circ C$), вес. %

Кол-во $(NH_4)_2SO_4$ (вес. ч.) на 100 г фосфорита+53,5 г H_3PO_4 +38,8 г H_2SO_4	NH_3	$K_{в.р}$	$K_{усв}$
1,6	0,7	54,7	95,1
3,1	1,0	65,6	95,0
6,25	1,4	80,6	94,9
12,5	1,6	82,6	95,0
25	2,7	84,6	94,9
50	5,4	91,6	95,4

В табл. 2 приводятся результаты по изучению влияния количества сульфата аммония на содержание водно-растворимой пятиокиси фосфора. Как видно, при разложении фосфоритов Каратау фосфорной и серной кислотами без добавки сульфата аммония образуются в основном фосфорные соединения, растворимые в нейтральном растворе Петермана ($K_{усв} = 94,8\%$), коэффициент водно-растворимой P_2O_5 не превышает 8,9 %.

Однако продукт с высоким содержанием P_2O_5 , растворимой в воде, образуется при добавлении сульфата аммония к смеси фосфорита с минеральными кислотами. Данные опытов показывают, что даже незначительное количество $(NH_4)_2SO_4$ в шихте (3,1 г на 100 г фосфата, 53,5 г H_3PO_4 и 38,8 г H_2SO_4) способствует повышению водно-растворимой P_2O_5 ($K_{в.р.} = 65,6\%$).

В табл. 3 приводятся результаты опытов по разложению фос-

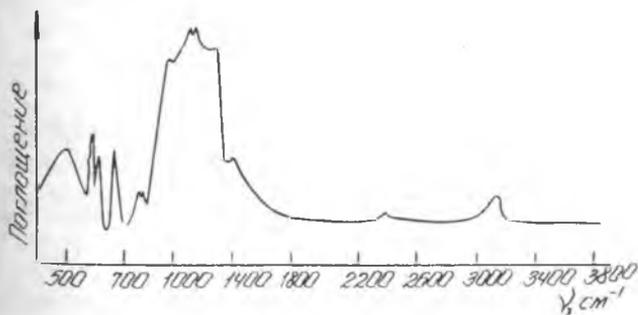
³ Монофосфат кальция теряет кристаллизационную воду при $180^\circ C$ [7].

фосфоритов Каратау минеральными кислотами в присутствии аммонийных солей. Как следует из таблицы, аналогичные результаты по содержанию P_2O_5 в водно-растворимой форме могут быть получены и при замене сульфата аммония (3,1 г) эквивалентным количеством нитрата, хлорида, карбоната, одно- и двузамещенного фосфата аммония. В данном случае аннион не влияет на процесс образования растворимых фосфатов.

Таблица 3. Степень разложения фосфоритов Каратау минеральными кислотами в присутствии аммонийных солей (время, 30 мин, температура 350 °C), вес. %

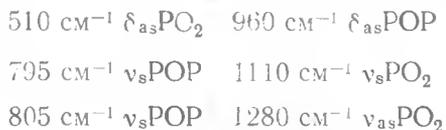
Аммонийная соль	Кол-во аммонийных солей на 100 г Фосфорита + 53,5 г H_3PO_4 и 38,8 г H_2SO_4	NH_3	$K_{в.р}$	$K_{ув}$
$(NH_4)_2SO_4$	3,1	1,2	65,6	95,0
NH_4NO_3	3,7	1,3	63,2	94,7
NH_4Cl	2,6	1,2	70,1	93,3
$(NH_4)_2CO_3$	2,2	1,2	66,8	95,2
$NH_4H_2PO_4$	5,3	1,2	69,1	95,2
$(NH_4)_2HPO_4$	3,1	1,2	69,7	95,2

Для продуктов, полученных термическим разложением фосфоритов Каратау смесью H_3PO_4 и H_2SO_4 в присутствии небольших количеств аммонийных солей, были сняты инфракрасные спектры на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в области от 400 до 3800 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КВг. ИК-спектры продуктов приведены на рисунке.



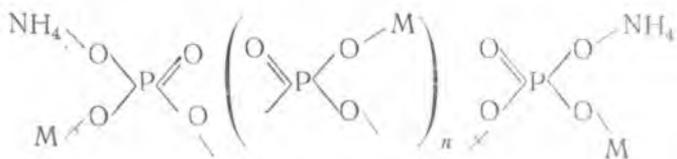
ИК-спектры продукта, полученного нагреванием смеси фосфорита, фосфорной, серной кислот и сульфата аммония при 350 °C в течение 30 мин

При сравнении спектров безводного сульфата кальция и аммонийных солей [8, 9] со спектрами полученных продуктов отмечено, что в последних имеются полосы, которые относятся к колебаниям связей в CaSO_4 : $\delta_{\text{as}} \text{SO}_4^{2-}$ — 595, 615, 675 cm^{-1} и $\nu_{\text{as}} \text{SO}_4^{2-}$ — 1150 cm^{-1} ; к колебаниям иона NH_4^+ : валентному — 3150 и деформационному — 1400 cm^{-1} . Остальные полосы спектра, согласно В. Бусеу и Н. Герке [10], можно отнести к колебаниям в анионах полифосфатов:



Следовательно, в продуктах, растворимых в воде и цитрате аммония, пятиокись фосфора находится в виде цепных конденсированных фосфатов — полифосфатов [10]. Ангидрид в тех же продуктах содержится в виде примеси, тогда как ион аммония входит в состав полифосфатов и, по-видимому, укорачивает длину цепи, что увеличивает растворимость P_2O_5 в воде.

Мы предполагаем, что структура полученных полифосфатов может быть схематически изображена в следующем виде:



где n определяется соотношением катионов (Ca^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , H^+ и др.) к фосфатному аниону. Эта величина будет тем меньше, чем большее число катионов участвует в реакции.

Выводы

1. Изучено влияние температуры и нормы сульфата аммония на разложение фосфоритов Каратау смесью серной и фосфорной кислот.

2. При температуре спекания 350 °С и добавке 3—6 вес. ч. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к смеси фосфорита, фосфорной и серной кислот получается концентрированное удобрение, содержащее 38,9 % общей P_2O_5 , в том числе усвояемой 37,0 %, водно-растворимой 25,5 % и аммиака 1 %.

3. Данные ИК-спектров показывают, что полученный продукт является полифосфатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Frear G. L., Deese E. F., Lejorgc I. W.* // *Ind. Eng. Chem.* 1944. V. 36, N 9. P. 935.
2. *Masintire W. H., Hardin L. I., Oldham F. D.* // *Ind. Eng. Chem.* 1937. V. 29, N 2. P. 244.
3. *Англ. пат.* 87, 3321, 1961.
4. *Пат. США,* 3028, 217. 1962.
5. *Taylor F. M.* // *Imperial. Chem. Ind. Ltd. Англ. пат.* 798600. 1958.
6. *Дыканбаев М. А., Тихонов В. В.* // *Химия и технология минеральных удобрений и природных солей.* Алма-Ата, 1964. С. 175—180.
7. *Hill W. L., Hendrieks S. B., Fox E. V., Cady J. G.* // *Ind. Eng. Chem.* 1947. V. 39, N 12. P. 1667.
8. *Corbridge D. E., Lowe E. J.* // *J. Chem. Soc.* 1954. V. 493.
9. *Miller F. A., Wilkins C. H.* // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. P. 1253.
10. *Bues W., Gehrke H. W.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1956. Bd. 288. S. 291.

О РАСТВОРИМОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ИЗ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ¹

Наряду с общеизвестными фосфорными удобрениями (суперфосфат, аммофос и др.), содержащими соли ортофосфорной кислоты, представляют интерес удобрения в форме конденсированных фосфатов. Количество P_2O_5 в последних обычно составляет 50—70%. К таким соединениям относится, в частности, метафосфат кальция — концентрированное фосфорное удобрение, которое содержит усвояемую пятиокись фосфора в цитратно-растворимой форме.

В литературе имеются некоторые сведения о растворимости чистых мета- и пирофосфата кальция, а также метафосфата кальция, полученного в качестве удобрения из природных фосфатных руд и пятиокси фосфора [1—3].

В предыдущих работах [4—6] мы сообщали о получении и свойствах удобрений в форме конденсированных фосфатов из фосфоритов Каратау и экстракционной фосфорной кислоты. Такие продукты наряду с фосфатами содержат все примеси, входящие в состав фосфорита и кислоты. В зависимости от качества сырья и соотношения исходных компонентов удобрения могут иметь различный фазовый состав [7], что в известной степени влияет на их физические свойства. Установлено, что для получения продукта, сохраняющего в условиях высокой относительной влажности воздуха небольшую гигроскопичность и сыпучесть, необходимо введение избыточного фосфорита по отношению к стехиометрическому количеству, рассчитанному на образование фосфатов состава

¹ *Известия АН КазССР. Серия химическая.* 1969. № 6. С. 1—5. Соавторы Р. Ж. Арстанова, В. В. Тихонов, В. К. Эсик.

$Me_l^I(PO_3)_n$, где $R = Me_2O/P_2O_5 = 1$. В этом случае получается сложная смесь фосфатов различного состава и строения, соотношения которых может оказывать существенное влияние на растворимость.

В данной статье излагаются результаты исследования характера растворимости соединений, входящих в состав удобрения в форме конденсированных фосфатов. Растворителями служили вода и растворы, принятые для определения усвояемости фосфора, а именно, 2 % лимонная кислота, раствор цитрата аммония (реактив Петермана) и 0,4 % соляная кислота.

Таблица 1. Растворимость удобрения в форме конденсированных фосфатов

Компонент	Общее содержание, %	Степень перехода в раствор, %			
		вода	2% лимонная кислота	0,4% HCl	Цитрат аммония
P_2O_5	57,5	11,0	74,3	96,3	98,6
CaO	25,3	5,9	62,5	94,1	—
MgO	1,8	16,6	77,5	100	—
Fe_2O_3	3,7	18,9	94,5	100	—
Al_2O_3	1,2	16,7	33,4	100	—
SiO_2	12,1	9,9	50,4	100	—

В качестве испытуемого образца было взято удобрение, полученное на опытной установке Джамбулского суперфосфатного завода. Исходным сырьем являлись фосфорит Каратау и экстракционная фосфорная кислота из апатитового концентрата. Продукт имел следующий состав, %: $P_2O_{5,06ш}$ 57,5; CaO 25,3; SiO_2 12,1; римости в воде сводились к следующему: 5 г продукта (тонина по Fe_2O_3 3,7; Al_2O_3 1,2; MgO 1,8; F 0,4. Опыты по определению растворимости в воде сводились к следующему: 5 г продукта (тонина по мола около 0,15 мм) смешивали с 250 мл воды, после чего смесь взбалтывали при комнатной температуре в течение часа на механической мешалке.

Выщелачивание в других растворах проводили в тех же условиях при соотношении компонентов в соответствии со стандартными методами определения усвояемой P_2O_5 , т. е. на 1 г фосфата взято 100 мл раствора цитрата аммония и 200 мл 0,4 % раствора соляной кислоты. Анализ жидкой и твердой фаз проведен общепринятыми весовыми методами. Растворимость удобрения показана в табл. 1.

Как видно, удобрение слабо растворимо в воде, лучше — в 2 % лимонной кислоте. Практически полный переход соединений фос-

фора происходит в 0,4 % HCl и раствор цитрата аммония. Следует отметить, что во всех случаях наибольшей растворимостью обладают соединения полуторных окислов. Полный анализ цитратной вытяжки не производился вследствие затруднений в выполнении его весовым методом.

Увеличение продолжительности выщелачивания образца во всех растворителях до 3 и 5 ч существенно результата не изменяло.

Предыдущими нашими исследованиями [7] фазового состава удобрения показано, что магний, алюминий и железо содержатся

Таблица 2. Растворимость соединений, содержащихся в составе удобрения

Компонент	Содержание, %	Степень перехода в раствор, %		
		вода	2% лимонная кислота	0,4% HCl
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	15,3	7,9	62,0	92,9
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	46,0	5,7	58,9	92,8
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	8,1	17,3	78,0	100
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	13,6	19,1	94,2	100
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	6,2	16,1	92,0	100
SiO_2	12,1			

в нем обычно в виде метафосфатов в аморфном состоянии. Для метафосфата магния $R_{\text{мол}} = \text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$, а для железа и алюминия это соотношение составляет 0,33. Соединения кальция обычно представлены смесями мета- и пирофосфатов, где R может колебаться от 1 до 2. Исходя из вышеуказанного понятия о соединениях, входящих в состав продукта, и его химического анализа фазовый состав удобрения был рассчитан следующим образом. Содержание метафосфатов магния и полуторных окислов определяли путем пересчета MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 на $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Пятиокись фосфора, относящуюся к фосфатам кальция, вычисляли по разности между общим содержанием P_2O_5 в продукте и связанной с магнием, алюминием и железом. Количественное соотношение фосфатов кальция определяли и по фазовой диаграмме [8] в области, соответствующей данному содержанию P_2O_5 . Растворимость удобрения, согласно приведенному выше фазовому составу, показана в табл. 2.

Приведенные данные представляют интерес в основном для определения растворимости смеси фосфатов кальция, которые являются преобладающими компонентами удобрения. Как видно, мета- и пирофосфаты кальция переходят в раствор примерно в

одинаковых соотношениях независимо от вида растворителей. В данном случае характерна высокая растворимость пирофосфата кальция, в то время как в чистом виде переход его в те же растворители весьма ограничен [2]. Это указывает на то, что пирофосфат кальция в составе многокомпонентного удобрения изменяет свои свойства и, несмотря на большое содержание в продукте, не снижает его ценности. Метафосфаты магния и полуторных окислов, присутствующие в качестве примесей, являются благоприятными добавками и, по-видимому, способствуют образованию продуктов с растворимой формой пирофосфата кальция.

Хроматографическим анализом (рис. 1) установлена идентичность состава соединений, содержащихся в жидкой фазе. Отмечается наличие главным образом орто- и пирофосфатов. При этом пятна, относящиеся к аниону пирофосфата, могут свидетельствовать как о частич-

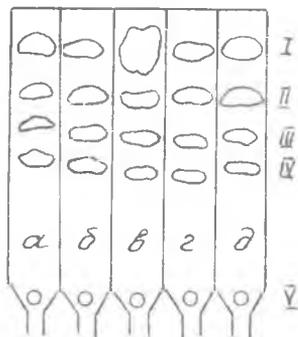


Рис. 1. Хроматограмма растворов удобрения в форме конденсированных фосфатов: а — в воде; б — в 2 % лимонной кислоте; в — в растворе цитрата аммония; г — в 0,4 % HCl; д — эталон (I — ортофосфат, II — пирофосфат, III — триполифосфат, IV — триметафосфат, V — высокомолекулярные полифосфаты)

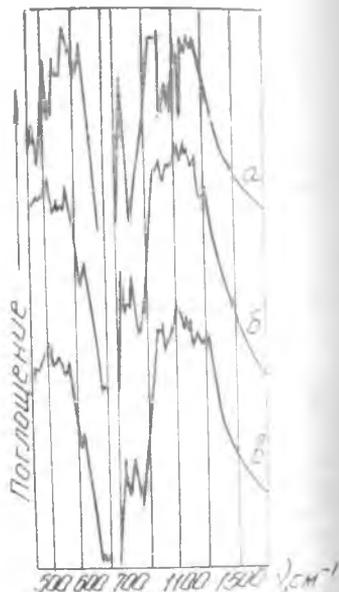


Рис. 2. ИК-спектры закристаллизованных образцов: а — чистый пирофосфат кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$); б — остаток, не растворимый в 2 % лимонной кислоте; в — не растворимый в воде

ном растворении средних пирофосфатов кальция, так и о присутствии промежуточных продуктов гидролиза метафосфатов.

Остатки, не растворимые в воде и 2 % лимонной кислоте, были исследованы при помощи рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии (рис. 2). В обоих случаях обнаружено наличие главным

образом $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Высокое содержание пирофосфата кальция в нерастворимых остатках подтверждается и химическим анализом, так как отношение $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ составляет 1,8 (для чистого $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ оно равно 2).

Выводы

1. Показано, что удобрение в форме конденсированных фосфатов, полученное на основе фосфоритов Каратау, отличается слабой растворимостью в воде (11 % P_2O_5). В 2 % лимонной кислоте растворение протекает интенсивнее (74,3 % P_2O_5), практически полностью продукт переходит в растворы 0,4 % HCl и цитрата аммония.

2. Лучшей растворимостью во всех случаях отличаются фосфаты железа и алюминия. Соединения кальция, представляющие собой смесь мета- и пирофосфата, растворяются приблизительно в одинаковых соотношениях. Пирофосфат кальция в составе многокомпонентного удобрения приобретает хорошую растворимость и, несмотря на высокое содержание в продукте, не снижает его ценности.

3. Хроматографический анализ жидких фаз показывает присутствие ряда форм фосфатов с различной степенью конденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill W. L., Hendriks I. B., Fox E. I., Cady I. D. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 1667.
2. Hill W. L., Reynolds D. S., Hendriks S. B., Jakob K. D. // J. Assoc. agric. Chemists. 1945. V. 28. P. 105.
3. Frear D. I., Desse E. F., Lefforge J. W. // Ind. Eng. Chem. 1944. V. 36. P. 835.
4. Бектуров А. Б., Тихонов В. В., Эсик В. К., Сопилиди В. Н. // Вестник АН КазССР. 1965. № 12. С. 6.
5. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И., Тихонов В. В., Эсик В. К., Сопилиди В. Н. // Производительные силы Южного Казахстана: Труды Чимкентской выездной научной сессии Академии наук Казахской ССР. Алма-Ата, 1966. Т. 3. С. 13.
6. Бектуров А. Б., Тихонов В. В., Эсик В. К. // Минеральные удобрения и природные соли Казахстана. Алма-Ата, 1967. С. 42.
7. Эсик В. К. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1968.
8. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., 1962. С. 471.

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>

КИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

ОСВОЕНИЕ ОПЫТНОЙ ЦИКЛОННОЙ ПЕЧИ ДЛЯ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ НА ДЖАМБУЛСКОМ СУПЕРФОСФАТНОМ ЗАВОДЕ¹

Для получения обесфторенных плавяных фосфатов перспективны плавильные циклонные аппараты. Исследования в этом направлении проводили в НИУИФ, МЭИ и ИХН АН КазССР.

Для изучения циклонной плавки фосфатов и проверки ранее полученных результатов в укрупненных масштабах в 1960 г. на Джамбулском суперфосфатном заводе было начато строительство опытной циклонной печи с диаметром циклона 600 мм. Установка запроектирована Казгипрониихиммашем по заданию ИХН АН КазССР. В 1962 г. монтаж установки был закончен. Исследования по получению плавяных обесфторенных фосфатов из месторождения Каратау на смонтированной установке проводили совместно с Джамбулским суперфосфатным заводом, ИХН АН КазССР, НИУИФ, МЭИ и Казгипрониихиммашем.

В водоохлаждаемую цилиндрическую камеру тангенциально подается топливо и нагретый до 350—400 °С воздух со скоростью 90—120 м/с, благодаря чему в ней создается вращающийся вихрь с температурой 1500—1600 °С.

В верхнюю часть камеры через крышку вводят фосфоритную муку, частицы которой, попав во вращающийся поток, под действием центробежных сил отбрасываются на стенки.

Наряду с плавлением в циклоне одновременно протекает процесс обесфторивания расплава за счет интенсивного взаимодействия его с водяными парами, образующимися от сжигания мазута (или газа).

Расплав вместе с газами через пережим (диафрагму) попадает в сборник или промежуточную камеру, откуда через летку он

¹ В кн.: *Циклонные энергетические процессы*. М., 1966. С. 99—103. Соавторы Н. С. Слонимский, Л. Я. Копач, Е. П. Золотко, В. В. Тихонов, С. И. Калмыков, С. И. Вольфович, А. А. Ионасс, Л. Н. Сидельковский, В. Л. Руссо, Б. И. Щевелев.

непрерывно стекает на грануляцию в желоб с холодной водой. Благодаря резкому охлаждению расплава происходят сохранение образовавшейся усвояемой α -модификации $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и грануляция его со средним размером частиц 3—5 мм. Гранулы высушивают, размалывают на шаровых мельницах в тонкий порошок и упаковывают в мешки.

Горячие газы из циклонной камеры по газоходу поступают в охлаждающий стояк и далее в воздухоподогреватель. После этого газы очищаются от пыли в циклонах, а затем поступают в абсорберы для получения фтористого натрия. Очищенные от фтористых соединений газы дымососом выбрасываются через трубу в атмосферу. Воздух для сжигания мазута через воздухоподогреватель нагнетается турбогазовдувкой.

Плавильная циклонная камера имеет диаметр 600 и высоту 900 мм. Изнутри камера ошпирована с шагом 50 мм для нанесения огнеупорной обмазки. Нижняя часть камеры снабжена водоохлаждаемой диафрагмой для выхода газов.

После ряда опробований установка была реконструирована: значительно уменьшен объем сборника расплава под циклоном, стены его выполнены с гарниссажной охлаждаемой футеровкой, ввод воздуха и топлива в циклон двухсторонний; изменена конструкция пережима, диаметр увеличен до 350 мм, осуществлен центральный ввод сырья в циклон и т. д. Проведенная реконструкция обеспечивала возможность достаточно длительной и надежной работы установки.

Согласно принятому координационному плану, на опытной циклонной установке ДСЗ были отработаны конструкции мазутных форсунок, место их установки и режим горения мазута в циклоне; отработаны различные варианты ввода фосфоритной муки в циклон; определена производительность циклона; исследована коррозия металлов в среде отходящих газов, содержащих фтористые соединения; проведены опытные плавки на фосфоритной муке Каратау с добавками астраханита, марганца и др. Были приготовлены опытные партии кормовых фосфатов для испытания в растениеводстве и животноводстве.

При исследовании отопления циклона мазутом в 1963 — начале 1964 гг. были опробованы: одна пневматическая одноканальная форсунка с расположением ее по оси циклона и тангенциально при одностороннем тангенциальном подводе воздуха в циклон; две пневматические форсунки, установленные тангенциально при двустороннем подводе воздуха в циклон; механические форсунки, расположенные по оси циклона и тангенциально.

Не останавливаясь на анализе этих опытов, отметим, что с учетом местных условий для отопления циклона были рекомендованы пневматические форсунки низкого давления при двустороннем под-

воде воздуха (вариант 2). В зависимости от условий опыта удельный расход мазута составлял 0,4—1 т/т.

Были проведены также опытные плавки с различной нагрузкой по фосфоритной муке — 200, 300, 500 кг/ч при одном и том же расходе мазута. Температура расплава на выходе составляла 1450—1550 °С.

Плавленный обесфторенный фосфат из фосфоритов Каратау

P ₂ O ₅ общая	P ₂ O ₅		фтор	Остаток на сите 100 меш.	Коэффициент разложения по кислоте	
	раствори- мая в 0,4% HCl	лимонно- раствори- мая			соляной	лимонной
28,91	28,61	20,9	0,037	10,9	99,0	72,5
28,41	27,75	19,9	—	—	97,5	70,0
28,38	27,43	19,6	0,062	9,7	97,0	69,4
28,95	27,34	19,4	0,050	10	95,0	67,2
29,45	28,42	20,4	0,042	3,5	96,5	69,2
28,65	28,13	20,3	0,056	5,2	99,5	71,0

При загрузке 200 кг/ч содержание фтора в продукте составляло 0,04 %, при 300—500 — 0,07 %. При этом удельная производительность циклонной камеры соответственно составляла 800, 1200 и 2000 кг/м³·ч. Содержание фтора в обесфторенном фосфате не превышало 0,1 %.

Опробование пристенного (одно- и двусторонний) и центрального вариантов ввода сырья в циклон выявило преимущества центральной подачи, при которой создаются более благоприятные условия для работы без настылей. Установка конуса-распылителя приводила к уменьшению пылеуноса.

Серия опытных плавок была проведена на фосфоритной муке Каратау для получения кормовых фосфатов. Плавки проводили на фосфоритной муке с содержанием, %: P₂O₅ 25—26; CO₂ 6—6,7; MgO 1,1—1,7; F 2,19—2,7; нерастворимый остаток 15,5—17,2, влага — до 0,5 %.

Температура расплава на выходе из циклона была 1450—1550 °С. При такой температуре вязкость расплава была невысокой и он легко вытекал из циклона. Результаты некоторых плавок представлены в таблице. Из данных видно, что процесс обесфторивания в циклонной камере протекал стабильно. Содержание фтора в обесфторенном фосфате было постоянно и не превышало 0,1 %.

Удельная нагрузка циклонной камеры составляла 800—1500 кг/м³·ч.

Были проведены также опытные плавки на шихте, содержащей фосфоритную муку Каратау и астраханит. В качестве исходного сырья применяли стандартную фосфоритную муку Каратау.

Щелочной магнезиальной добавкой служил природный аральский астраханит состава, %: Na₂SO₄ 62,73; MgSO₄ 15,75; NaCl 5,11; нерастворимый остаток 10,43, влага 5,87. Соотношение Na₂SO₄/MgSO₄ равно 4,06.

Опытные плавки проводили при следующем температурном режиме: температура отходящих газов перед воздухоподогревателем 700, расплава 1450—1550 °С. В процессе плавки продукты полностью обесфторивались, содержание фтора не превышало 0,1 %.

Применение астраханита при термической переработке фосфоритов Каратау методом циклонной плавки дает возможность получать удобрение с высоким содержанием лимонно- и цитратнорастворимой P₂O₅, однако в этом случае технологический процесс осложняется рядом дополнительных операций (сушка, размол астраханита, приготовление шихты).

Проводили также опытные плавки на шихте, содержащей фосфоритную муку Каратау с добавкой отходов, содержащих микроэлементы — бор и марганец. Для получения удобрений с микроэлементами приготовлены шихты, содержащие MnO₂ и V₂O₃.

Технологический режим плавки был таким же, как и при плавке фосфоритной муки Каратау без добавок, хотя наличие марганцевого шлама позволяет снизить температурный режим на 100—150°.

Содержание марганезированного плавленного фосфата, %: общая P₂O₅ 23—24, лимонно-растворимая 18—19, Mn 3—3,5.

Борсодержащий плавленный фосфат имел следующий состав, %: общая P₂O₅ 28,9, лимонно-растворимая 19,8, V₂O₃ 0,5. Содержание фтора в обоих продуктах не превышало 0,1 %.

Для испытания возможности переработки циклонным методом некондиционных фосфатных руд Каратау проведены также опытные плавки на муке с P₂O₅ 17,3 и SiO₂ 42%. Полученный продукт был полностью обесфторен и содержал 19,7 % общей P₂O₅ и 16,6 % лимонно-растворимой.

Наряду с этим проведены также опытные плавки на флотоконцентрате Каратау, имевшем следующий состав, %: общая P₂O₅ 27,9; CaO 41; CO₂ 4,8; MgO 3,4; F 1,9, нерастворимый остаток 14,7.

Полученный обесфторенный фосфат содержал, %: общая P₂O₅ 26,2; лимонно-растворимая 17,1; F 0,07.

Опытные партии фосфатов были направлены опытным сельскохозяйственным станциям для проведения испытаний.

На циклонной установке ДСЗ проводили также опыты по исследованию

дованию коррозии металлов и опробованию аппаратов для абсорбции фтора из отходящих газов.

В заключение следует отметить, что проведенные работы на циклонной установке ДСЗ подтвердили возможность эффективной переработки фосфоритной муки Каратау на удобрения и кормовые средства.

Наряду с продолжением исследований на указанной опытной циклонной установке необходимо ускорение реализации на ДСЗ свитного цеха кормовых фосфатов с циклонными энерготехнологическими агрегатами.

· ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИКЛОННЫХ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ¹

Казахстан располагает практически неисчерпаемыми сырьевыми источниками для производства фосфорных удобрений. Прежде всего — это богатейшие фосфориты Каратау, расположенные на юге Казахстана, для которых характерно повышенное содержание карбонатов магния и кальция.

В связи с этим при производстве суперфосфата из фосфоритов Каратау значительно повышается расход серной кислоты, а получаемый суперфосфат имеет плохие физические свойства (гигроскопичность, слеживаемость и др.), что затрудняет его хранение и внесение в почву. Дополнительная обработка суперфосфата — нейтрализация свободной кислотности, грануляция и аммонизация — существенно повышает его стоимость. Особенности химического состава фосфоритов Каратау затрудняют условия их обогащения.

Исходя из изложенного наиболее рациональным представляется применение для фосфоритов бескислотных термических способов переработки: метода электротермического получения элементарного фосфора с последующей переработкой его на фосфорную кислоту, из которой могут быть получены концентрированные и сложные минеральные удобрения, или метода плавки фосфоритов в циклонных печах с получением так называемых плавленых обезфторенных фосфатов.

Переработка фосфоритов циклонным методом имеет следующие преимущества:

- 1) не требуется серной кислоты;
- 2) не предъявляется высоких требований к фосфатному сырью;

¹ В кн.: *Циклонные энерготехнологические процессы*. М., 1966. С. 104—107. Соавторы В. В. Тихонов, С. И. Калмыков, В. Г. Морозов, О. Б. Лобанов.

3) в отличие от производства электротермического фосфора этот способ не является энергоемким; он позволяет при ежегодном производстве 1 млн т плавленных фосфатов получать за счет попутного пара 575 млн кВт-ч дополнительной электроэнергии;

4) получаемый продукт в 1,6 раза более концентрированный по содержанию усвояемой растениями пятиоксида фосфора, чем простой суперфосфат;

5) плавленный обесфторенный фосфат не является гигроскопичным и не слеживается при хранении;

6) соединения магния, содержащиеся в фосфоритах Каратау и затрудняющие их сернокислотную переработку, не только не ухудшают свойств обесфторенных фосфатов, но, наоборот, являются чрезвычайно благоприятной примесью, особенно в условиях песчаных и супесчаных почв;

7) способ позволяет вводить при плавке в состав фосфата марганец и другие ценные микроэлементы;

8) обесфторенные фосфаты являются не только ценным удобрением, но и эффективной минеральной подкормкой для сельскохозяйственных животных;

9) благодаря сравнительной простоте технологического процесса возможна быстрая организация широкого производства плавленных фосфатов.

В полевых опытах, проведенных в Казахстане и Узбекистане на сероземах, каштановых и черноземных почвах, при основном внесении обесфторенного фосфата на сахарную свеклу, хлопчатник, картофель и зерновые культуры, урожай повышался не меньше, чем от внесения суперфосфата.

Выполненные ГипроНИИХИММаш технико-экономические расчеты показали, что при ежегодном получении из фосфоритов Каратау циклонным методом 1 млн т плавленных фосфатов наряду с основной продукцией будет попутно производиться 575 млн кВт-ч электроэнергии, которую можно будет передавать в единую энергетическую систему Средней Азии и Южного Казахстана.

Расходные коэффициенты на производство 1 т плавленного фосфата составляют: фосфоритная мука (26 % P_2O_5) 1,07 т; электроэнергия 205 кВт-ч; вода технологическая 14,2 м³; топливо (мазут) 0,327 т.

В приведенном варианте расчета, где в качестве топлива выбран мазут, себестоимость 1 т готового продукта составляет 15 руб. 63 коп. Она может быть резко снижена, если топливом будет служить природный газ. В этом случае себестоимость 1 т плавленного фосфата уменьшится на 31 % и составит всего 10 руб. 79 коп., что свидетельствует о целесообразности использования в качестве топлива горючего газа.

Даже при наиболее неблагоприятном варианте применения в

качестве топлива мазута срок окупаемости капиталовложений за счет прибыли составляет всего один год.

Принципиальная схема производства плавяных фосфатов состоит из следующей технологической цепочки. Из бункеров фосфоритная мука питателями подается в циклонные камеры. В качестве топлива условно принят малосернистый мазут. Переход на газ несущественно изменит технологическую схему. Для сжигания топлива в циклон нагнетателем подается воздух, подогретый в воздухоподогревателе. Тепло отходящих газов циклонной плавки утилизируется радиационными и конвективными поверхностями парового котла и воздухоподогревателя. Энергетический пар направляется на турбины.

Расплав обесфторенного фосфата из циклонной печи поступает на грануляцию водой. Гранулят после сушки подвергают измельчению до крупности 0,15 мм; измельченный фосфат напорным пневмотранспортом подают в силосный склад готового продукта, где его затаривают в бумажные мешки.

Фторсодержащие газы после утилизации тепла обеспыливают в батарейных циклонах и электрофильтрах. Очищенные газы поступают в адсорбционную установку, где соединения фтора улавливают раствором кальцинированной соды. Пульпу фтористого натрия затем сгущают, центрифугируют, сушат и в виде технического фтористого натрия направляют для дальнейшей переработки. Очищенные газы дымососами выбрасывают в атмосферу.

Как показывают предварительные расчеты, на комбинате производительностью 1 млн т в год обесфторенных фосфатов могут быть установлены 3 энерготехнологических агрегата (один резервный) производительностью по 500 тыс. т в год. Большую перспективу в этом направлении имеют циклоны с верхним выводом газов, исследуемые МЭИ.

Выработка энергетического пара в двух энерготехнологических агрегатах составит примерно 500 т/ч.

Необходимые научно-исследовательские работы

Для решения поставленной задачи и проектирования комбината наряду с освоением опытно-промышленного производства плавяного фосфата на Джамбулском суперфосфатном заводе необходимо проведение следующих работ:

1. Изыскание путей усовершенствования процесса циклонной плавки фосфатов по основным направлениям — повышению степени улавливания твердой фазы в плавильном циклоне и уменьшению расхода топлива.

2. Исследования в области материалов достаточно стойких против коррозии в среде горячих фтористых газов; работы цикло-

нов с верхним выводом газов, автоматизации основных технологических процессов, различных технологических схем грануляции расплава.

3. Разработка конструкций и испытание аппаратов для улавливания отходящих фторидных газов.

4. Экономические исследования рациональных способов использования фтористых газов.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ КИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ¹

В настоящее время полифосфатные удобрения завоевывают все большее признание благодаря повышенному содержанию P_2O_5 и высокой агрохимической эффективности по сравнению с традиционными фосфорными удобрениями. В СССР и за рубежом разработана технология получения таких перспективных продуктов, как полифосфаты аммония, калия и кальция.

Нами на протяжении ряда лет ведутся работы по химии и технологии полифосфатных удобрений, причем целью их является не только создание новых продуктов, но и реализация больших возможностей самого кислотного-термического процесса, лежащего в основе синтеза полифосфатов: этим способом может быть переработано на полифосфаты сырье практически любого состава, что значительно расширяет сырьевую базу и позволяет получать продукты, обладающие более гибкими свойствами. В отличие от технологии указанных выше полифосфатных удобрений, где используются относительно чистые и дорогостоящие реагенты, нами изучаются пути синтеза полифосфатов из фосфоритов Каратау, полигалита, отходов фосфорного производства и других с применением неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, которая непригодна для производства удобрений типа двойного суперфосфата. Сочетание кислотного разложения с нагреванием резко увеличивает реакционную способность фосфорной кислоты и позволяет в широких пределах изменять ее норму.

В связи с этим исследована зависимость свойств (температур плавления, вязкости, электропроводности) от состава в продуктах, образующихся в различных областях многокомпонентной системы типа $M^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_2 - M^{III} (PO_3)_3 - SiO_2$, включающей, в частности, фосфаты натрия, калия, аммония, кальция, магния, алюминия и железа.

Как известно, большинство кристаллических поли- или мета-

¹ В кн.: Проблемы химии и химической технологии. М., 1977. С. 148—156. Авторы Д. З. Серазетдинов, В. А. Урих.

фосфатов труднорастворимы, и практический интерес могут представлять лишь аморфные продукты термической дегидратации кислых ортофосфатов или стеклообразные вещества. В литературе сведения по растворимости таких неравновесных полифосфатов в зависимости от состава практически отсутствуют. Для получения необходимых данных по свойствам этих форм фосфатов в различных областях указанной выше многокомпонентной системы последняя разбита на соответствующие бинарные системы (рис. 1). Наибольшее значение уделялось растворимости стекол в воде и цитрате аммония, а также плавкости в системах, диаграммы состояния которых неизвестны.

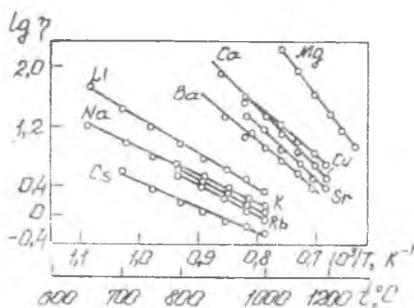


Рис. 1. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ для метафосфатов щелочных и некоторых двухвалентных металлов

Более детально изучены системы типа $M^I PO_3 - M^{II}(PO_3)_2$ [1—4]. Установлено, что растворимость стекол является функцией состава: область максимального содержания водорастворимых форм фосфора во всех случаях лежит вблизи угла метафосфатов щелочных металлов и простирается до составов, отвечающих низкоплавкой эвтектике. Интересно отметить, что в этих же системах растворимость кристаллических сплавов тоже зависит от состава, причем максимум (обычно по цитратной растворимости) совпадает с составом бинарных соединений. Аналогичные зависимости наблюдаются и в большинстве других систем.

Сопоставление зависимости свойств стекол в изученных бинарных системах от состава позволяет отметить, что наиболее растворимы в воде продукты, содержащие полифосфаты щелочных металлов. Водная растворимость наблюдается также в стеклообразных сплавах, содержащих кремнезем. Растворимость стекол в цитрате аммония практически во всех случаях независимо от состава приближается к 100%, за исключением систем, содержащих фосфаты трехвалентных металлов.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что между свойствами стеклообразных полифосфатов, т. е. неравновесных продуктов, и диаграммой состояния существует определенная корр-

реляция. Она заключается в том, что стекло, с одной стороны, характеризуется свойствами расплава, а с другой — содержит элементы равновесного состава. Сходство с расплавами проявляется в том, что фосфатные стекла в общем случае представлены более деполимеризованными соединениями и потому лучше растворимы в воде или кислотах, чем кристаллические. Наличие же у стекол свойств, отражающих равновесное состояние, обусловлено, вероятно, образованием в них фрагментов кристаллической структуры, т. е. определенной степенью упорядоченности. Последняя зависит как от свойств расплава, так и от термодинамических свойств системы.

В системах с взаимодействием, как правило, цепеобразные анионы превращаются в циклы, содержащие 3 или 4 атома фосфора в кольце (соединения $M^I M^{II} P_3 O_9$, $M^I M^{II} P_4 O_{12}$ и др.). Это, в свою очередь, способствует получению водорастворимых стекол. Растворимость эвтектических стекол тем выше, чем более устойчивое соединение образуется в системе. В системах без взаимодействия стекла тем лучше растворимы в воде, чем больше разница в структуре кристаллических компонентов; благоприятны случаи, когда один фосфат цепочечный, а второй — циклический (например, в системах из метафосфатов калия — железа или калия — алюминия).

Интересно отметить, что корреляция между свойствами неравновесных полифосфатов с фазовой диаграммой имеет место не только при получении стекол, но и при поликонденсации кислых ортофосфатов. Например, продукты взаимодействия в системе $KH_2PO_4 - Ca(H_2PO_4)_2$ при температурах, исключающих образование расплава, находятся в хорошем соответствии с составом равновесных продуктов в системе $KPO_3 - Ca(PO_3)_2$ [5]. Нами изучена поликонденсация большой группы кислых фосфатов в смесях $KH_2PO_4 - M^{II}(H_2PO_4)_2$, а также в смесях $M^I(Cl, SO_4, CO_3) - M^{II}(H_2PO_4)_2$, где M^{II} — магний, кальций, стронций, барий, медь, цинк, кадмий, кобальт, никель; M^I — калий и другие щелочные металлы [6, 7]. В большинстве случаев образуются продукты, характерные для соответствующих систем, если термическая дегидратация фосфатов $M^I H_2PO_4$ и $M^{II}(H_2PO_4)_2$ протекает примерно в одной температурной области. Корреляция между составом продуктов поликонденсации и диаграммой состояния может быть объяснена аналогией процессов, происходящих в расплаве и жидкой фазе, образующейся при нагревании кислых ортофосфатов за счет выделяющейся воды.

Таким образом, содержание усвояемых форм фосфора в неравновесных продуктах не является следствием каких-либо хаотически протекающих процессов. Их свойства достаточно четко отражают характер перестройки фосфатных анионов, а следовательно, и молекулярный состав, типичный для равновесного состояния.

Для того чтобы понять характер превращений фосфатов при получении неравновесных продуктов, в частности при стеклообразовании, необходимы сведения о зависимости структурно-чувствительных свойств фосфатов в жидкой фазе от состава и температуры. В этой связи нами исследованы вязкость и электропроводность расплавленных поли- или метафосфатов щелочных, щелочноземельных металлов и некоторых систем типа $M^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_2$, $M^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_3$ [8].

Литературные данные по вязкости расплавов метафосфатов ограничены [9—11] из-за экспериментальных трудностей. Нами в работе применялся ротационный вискозиметр [12], изготовленный на базе асинхронного двигателя-генератора, при постоянной скорости деформации в режиме непрерывного охлаждения.

Таблица 1. Вязкость, энергия активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Френкеля для ряда метафосфатов

Метафосфат	Вязкость (η) при температуре, °C						$\lg B$	E , ккал/моль
	700	800	900	1000	1100	1200		
$LiPO_3$	26	9,0	4,0	2,1	—	—	-3,2	20,0
$NaPO_3$	9,0	4,2	2,2	1,3	—	—	-2,7	16,0
KPO_3	—	4,0	2,0	1,1	—	—	-2,9	17,5
$RbPO_3$	—	3,7	1,7	0,92	—	—	-3,2	18,0
$CsPO_3$	3,6	1,5	0,85	0,56	—	—	-2,9	15,0
$Cu(PO_3)_2$	—	—	95	23	9,0	4,8	-4,0	31,0
$Mg(PO_3)_2$	—	—	—	—	90	23	-6,2	50
$Ca(PO_3)_2$	—	—	83	22	7,4	3,2	-5,0	36,5
$Sr(PO_3)_2$	—	—	—	14	4,8	2,3	-4,4	32
$Ba(PO_3)_2$	—	—	21	7,5	3,6	—	-3,9	28

Полученные результаты приведены в табл. 1, откуда видно, что вязкость возрастает с уменьшением радиуса катиона в ряду метафосфатов металлов одной валентности. Она увеличивается также при переходе от метафосфатов одновалентных к метафосфатам двухвалентных металлов. Зависимость вязкости от температуры хорошо описывается известным уравнением Френкеля, по которому вычислены энергии активации вязкого течения и предэкспоненциальные множители (см. табл. 1, рис. 1).

Анализ приведенных данных показывает, что расплавленные метафосфаты одновалентных металлов в структурном отношении очень сходны; колебания энергии активации у $M^{II} (PO_3)_2$ гораздо большие, и это вызвано, видимо, образованием пространственно-непрерывных структур на основе связей $P-O-P$ и $O-M^{II}-O$.

Результаты измерений вязкости в бинарных системах $KPO_3 - Ca(PO_3)_2$, $KPO_3 - Mg(PO_3)_2$, $KPO_2 - Al(PO_3)_3$, $KPO_3 - Fe(PO_3)_3$

показывают, что температурные изменения вязкости как в системах, так и у индивидуальных метафосфатов идентичны. Изотермы вязкости в указанных системах сходны по характеру и отличаются лишь крутизной подъема в области $M^{II}(PO_3)_2$ или $M^{III}(PO_3)_3$. На рис. 2 приведены данные для системы с $Ca(PO_3)_2$.

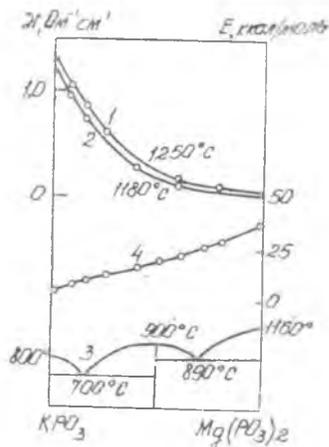
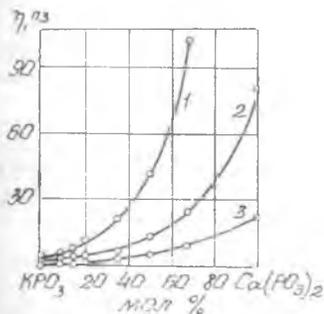


Рис. 2. Изотермы вязкости в системе KPO_3 - $Ca(PO_3)_2$: 1 — 800; 2 — 900; 3 — 1000 °C

Рис. 3. Изотермы электропроводности (1, 2) и энергии активации электропроводности (4) в системе KPO_3 - $Mg(PO_3)_2$ (3 — диаграмма состояния)

Электропроводность расплавленных метафосфатов изучали на установке с низкоомной ячейкой и платиновыми электродами по мостовой схеме. На одну из диагоналей моста подавали переменный ток высокой частоты. При проведении экспериментов и интерпретации их результатов были использованы сведения из ряда опубликованных работ [10, 13—16].

Полученные нами данные показывают, что удельная электропроводность расплавленных метафосфатов одно- и двухвалентных металлов хорошо описывается уравнением Аррениуса

$$\kappa = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (1)$$

или

$$\lg \kappa = A_0 - B_0/T, \quad (2)$$

что позволяет вычислить энергию активации проводимости E , предэкспоненциальный множитель A и постоянные A_0 и B_0 .

Как видно из табл. 2, энергия активации проводимости метафосфатов двухвалентных металлов значительно выше, чем одновалентных, что указывает на усложнение процесса электропереноса в присутствии многовалентных катионов.

Изучение электропроводности в системах $KPO_3-M^{II}(PO_3)_2$ показало, что и любых смесей метафосфатов также описывается уравнением Аррениуса. Данные по электропроводности в системе $KPO_3-Mg(PO_3)_2$ (рис. 3) свидетельствуют, что она монотонно

Таблица 2. Коэффициент уравнений (1) и (2) ряда индивидуальных метафосфатов

Метафосфат	A	A_0	B_0	ΔE , ккал/моль
$LiPO_3$	17,39	1,239	1306	6,0
$NaPO_3$	10,59	1,025	1173	5,4
KPO_3	7,112	0,852	1073	4,94
$RbPO_3$	13,65	1,135	1620	7,45
$Mg(PO_3)_2$	92,66	3,63	7830	36,0
$Ca(PO_3)_2$	3119	3,494	6200	28,6
$Ba(PO_3)_2$	861	2,955	5310	24,4

убывает, а энергия активации проводимости возрастает по мере увеличения содержания $Mg(PO_3)_2$. Аналогичная зависимость наблюдается и в других бинарных системах типа $M^I PO_3-M^{II}(PO_3)_2$.

Сопоставление изложенных выше результатов исследования зависимости свойств стеклообразных и расплавленных полифосфатов от состава в соответствующих системах позволяет отметить следующее: все растворимые в воде стекла по своей структурной характеристике стоят ближе к равновесному состоянию, чем нерастворимые. Расплавы, из которых получают растворимые стекла, как правило, более подвижны, о чем свидетельствуют данные по вязкости и электропроводности. В большинстве своем это системы, содержащие поли- или метафосфаты щелочных металлов. Вязкость их расплавов в области богатой щелочным компонентом, составляет всего несколько пуаз даже при температурах вблизи ликвидуса. Поэтому при охлаждении такие расплавы в меньшей степени сохраняют структуру жидкости и в большей мере успевают приблизиться к равновесным фазам. Если же стекло получается из расплава, состав которого лежит в области высоких значений вязкости, то в нем более вероятно сохранение структуры жидкости.

Следовательно, знание диаграммы состояния соответствующей системы и свойства ее расплавов дает возможность заранее оценить вероятность получения растворимых стекол, что значительно

облегчает выбор состава и температуры при синтезе полифосфатов из любого сырья. По характеру изменения растворимости стекол в зависимости от состава могут быть выбраны параметры процессов получения полифосфатных удобрений, отличающихся не только высоким содержанием водо- или цитратно-растворимых форм фосфора, но и их оптимальным (заданным) сочетанием.

Таким образом, проблема получения полифосфатных удобрений кислотно-термическим способом из сырья сложного минералогического состава должна решаться на основе знания физико-химии многокомпонентных метафосфатных систем в равновесном и неравновесном состоянии, что обеспечивает возможность создания новых удобрений с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серазетдинов Д. З., Кручинина А. Д., Евтушенко Г. К., Капышева К. Б., Стародубова Г. Г. // Химия и технология удобрений, алюмосиликатов и неорганических сорбентов. Алма-Ата, 1975. С. 35.
2. Серазетдинов Д. З., Кручинина А. Д., Капышева К. Б., Стародубова Г. Г. // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974. С. 18.
3. Кручинина А. Д., Серазетдинов Д. З. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. № 4. С. 1.
4. Серазетдинов Д. З., Кручинина А. Д. // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974. С. 12.
5. Andvjo K., Diamant R. // Compt. rend. 1964. V. 259. P. 4708.
6. Серазетдинов Д. З., Ким М. Х., Полянская Т. С., Исина А. С. // Физико-химические исследования фосфатных, боратных и алюмосиликатных систем. Алма-Ата, 1973. С. 18.
7. Бектуров А. Б., Полянская Т. С., Серазетдинов Д. З., Ким М. Х. // Химия и технология удобрений, алюмосиликатов и неорганических сорбентов. Алма-Ата, 1975. С. 28.
8. Бектуров А. Б., Серазетдинов Д. З., Урих В. А., Рожнов В. Б., Фишбейн О. Ю. // Физико-химические основы переработки минерального сырья Киргизии. Фрунзе, 1975. С. 157.
9. Callis C. F., Van Waser J. R. // Metcalf J. S. J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1471.
10. Кочергин В. П., Шеврина З. П., Мадросова Н. В. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1968. Т. 4. С. 436.
11. Cytrov J., Strelzina M. W., Popov E. // Изв. отд. хим. науки. Болг. 1968. Т. 1, № 2. С. 19.
12. Виноградов Г. В. Ротационные приборы. М., 1969.
13. Марков Б. Ф., Шумина А. А. // Журн. физ. хим. 1976. Т. 31. С. 1967.
14. Müller K. P. // Glasstechu. Bezeichte. 1969. Bd. 42, N 1. S. 3.
15. Zuca S., Sokolova J. D., Gägeacu D., Olteanu M. // Rev. Rom. Cnem. 1972. V. 17. P. 1497.
16. Соколова И. Д., Лазарев В. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 114.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ¹

Предисловие

Полимерные фосфаты занимают особое положение среди различных соединений фосфора, представляющих интерес как удобрения. Одним из преимуществ полифосфатов является высокое содержание пентоксида фосфора. Однако еще более важным следует считать их специфическое поведение в системе почва — удобрение — растение, благодаря которому открываются возможности существенного повышения коэффициента использования фосфора (КИФ). В частности, фосфор полифосфатных туков, будучи даже в цитратно-растворимом состоянии, оказывает на урожай и качество продуктов в первый год внесения такое же влияние, как водорастворимый суперфосфат, причем действие его продолжается еще 2—3 года. Если же определенная часть фосфора полифосфатного удобрения будет находиться в водорастворимом состоянии, то эффективность его может стать значительно выше. Как правило, у ортофосфатных удобрений типа суперфосфата КИФ составляет примерно 13—18, а у полифосфатных — 25—30 %.

Удобрения в форме полимерных фосфатов представляют интерес и с технологической точки зрения, так как процессы их получения строятся на комбинированном кислотном-термическом разложении соответствующего исходного сырья фосфорной кислотой, вследствие чего возможно применение как концентрированной, так и неупаренной кислоты любого качества. К другим исходным веществам требования тоже менее жесткие, чем в обычных кислотных процессах.

По-видимому, указанные особенности полимерных фосфатов послужили причиной довольно частых высказываний ученых разных стран о том, что полифосфатным удобрениям принадлежит будущее. Однако широкое промышленное производство их пока не налажено, так как в технологии получения еще много нерешенных вопросов. В частности, важное значение при разработке конкретных технологических процессов имеют сведения о физико-химических свойствах полимерных фосфатов в соответствующих многокомпонентных системах. Они необходимы для выбора оптимальных условий получения полифосфатных удобрений из доступного и недефицитного сырья — различных фосфатных руд, а также природных солей, содержащих калий, магний, кальций и другие элементы, играющие важную роль в питании растений. Представлен-

¹ *Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений.* Алма-Ата, 1979. С. 246. Соавторы монографии Д. З. Серазетдинов, В. А. Урих.

ных в литературе данных по простейшим системам $M_xO_y-P_2O_5$ явно недостаточно. Задача усложняется еще и тем, что усвояемые формы фосфора у полимерных фосфатов содержатся главным образом в стеклообразных и аморфных продуктах. Кристаллические же полифосфаты подчас не растворяются даже в кислотах.

Авторами настоящей монографии сделана попытка обобщить исследования по изучению зависимости свойств кристаллических, стеклообразных и расплавленных полимерных фосфатов от состава в сложной системе типа $M^I PO_3-M^{II} (PO_3)_2-M^{III} (PO_3)_3-SiO_2$, содержащей фосфаты натрия, калия, аммония, магния, кальция, железа и алюминия, включая некоторые их аналоги. Большое внимание уделено растворимости сложных сплавов в воде, гидролитической деградации в растворе, вязкости, плотности и электропроводности расплавов, а также термической деструкции, которые рассмотрены с позиций состав — свойство.

На основе проведенных исследований найдена взаимосвязь между растворимостью (скоростью растворения), средней степенью полимеризации и положением состава на диаграмме состояния, на основании которой могут быть установлены оптимальные параметры процессов получения полифосфатных удобрений с заданными свойствами. Основная часть экспериментальных исследований выполнена сотрудниками лаборатории химии фосфорных удобрений Института химических наук Академии наук Казахской ССР. Глава 1 написана всеми авторами монографии, главы 2—4, 6—Д. З. Серазетдиновым по результатам работ, выполненных под его руководством А. Д. Кручининой, Г. Қ. Евтушенко, М. Х. Кимом, Т. С. Полянской, Л. И. Абрамовой (Третьяковой), К. Б. Капышевой, В. Б. Рожновым, А. Менлибаевым, Г. Г. Стародубовой, О. Ю. Фишбейном и В. А. Урихом. Глава 5 написана В. А. Урихом по итогам работы, проведенной им совместно с В. А. Синяевым (системы $M_xO_y-P_2O_5$), а также с Д. З. Серазетдиновым и Н. Я. Коротеевой (бинарные метафосфатные системы). Литературные данные привлекались только для обоснования выводов, вытекающих из собственных исследований.

Считаю необходимым отметить, что понятие «физико-химические основы» мы относим только к системам метафосфатного состава — наиболее характерным объектам наших исследований. Общие основы получения полифосфатных удобрений еще не созданы, в этом направлении работают многочисленные коллективы исследователей.

Глава 6. Пути получения полифосфатных удобрений с заданными свойствами

Как уже отмечалось выше, полимерные фосфаты в качестве удобрений обладают целым рядом преимуществ. Наиболее существенным из них является повышенный коэффициент использования фосфора растениями. При этом весьма показательно, что полифосфатные удобрения имеют высокую агрохимическую эффективность даже тогда, когда вся P_2O_5 в них находится в цитратно-растворимом состоянии; их действие на рост и развитие растений в этом случае равноценно растворимому в воде двойному суперфосфату. Если же определенная часть полимерных фосфатов в удобрении будет представлена водорастворимыми формами, сочетающимися в соответствующих пропорциях с цитратно-растворимой P_2O_5 , то эффективность продуктов может быть значительно выше.

Пока не выработаны конкретные требования по оптимальному сочетанию в удобрении быстро- и медленнорастворимых составляющих, так как процессы, протекающие в системе почва — удобрение — растение, еще глубоко не изучены. Целый ряд исследователей предлагают установить содержание водорастворимой формы P_2O_5 для зерновых на уровне 40—50 отн.%, однако в зависимости от культуры и почвенно-климатических условий этот показатель может претерпевать значительные изменения. Важно подчеркнуть, что именно благодаря полимерной форме фосфора в фосфорных удобрениях соотношение между быстро- и медленно растворимыми составляющими можно варьировать в широких пределах путем соответствующего изменения молекулярного состава.

В основе технологии получения полифосфатных удобрений лежат процессы термической дегидратации кислых ортофосфатов при температуре 350—500 °С, а также полимеризации фосфатов определенного состава в расплаве. Оба варианта так или иначе связаны с термообработкой смеси фосфорной кислоты с соответствующим исходным сырьем — фосфоритом, калийсодержащей солью, аммиаком и т. д.

В зависимости от природы и качества исходных реагентов процесс может осуществляться в одну или две стадии, однако в конечном счете свойства готового продукта будут определяться его составом.

Цитратно-растворимые полифосфаты легко получают при резком охлаждении соответствующих расплавов, и синтез их не отличается особыми трудностями, так как большинство индивиду-

альных полифосфатов сравнительно легко переходит в стеклообразное состояние. В присутствии примесей (а это неизбежно при переработке на полифосфатные удобрения реального природного сырья) стекло образуется в подавляющем большинстве случаев, если R не более 1,6—1,7.

Получение полифосфатов, содержащих водорастворимые составляющие, гораздо сложнее. Необходимо знать, как влияют на молекулярный состав природа исходных веществ, условия нагревания реагентов, способ охлаждения расплава, ибо только на этой основе можно выбрать соответствующие параметры процесса, которые обеспечили бы образование нужного количества низкомолекулярных полианионов. Эту задачу можно решить, увеличивая R , однако следует учитывать, что в условиях кислотно-термического процесса, который лежит в основе всех технологических схем получения полифосфатных удобрений, наиболее приемлемой исходной формой для синтеза являются однозамещенные ортофосфаты. В исходных водных фосфатнокислых растворах или пульпах прежде всего образуются именно такие кислые соли, поскольку фосфорная кислота в этих условиях ведет себя как одноосновная. Повышение R приведет к ослаблению процесса стеклообразования и снижению степени полимеризации всего образца, что сужает возможность варьирования свойствами продукта за счет создания желаемого молекулярного распределения. Кроме того, чем выше R , тем ниже содержание P_2O_5 .

Рассматривая общую направленность технологических решений при получении полифосфатных удобрений, мы считаем метафосфатный состав ($R=1$) наиболее гибким и удобным для создания различных композиций удобрений, в которых могут сочетаться высокомолекулярные фосфаты, олигомеры и низкомолекулярные формы. Поэтому представленные в настоящей монографии сведения могут быть использованы в качестве основы для разработки конкретных технологических процессов, ибо соответствующие области типовой системы $M^I PO_3—M^{II} (PO_3)_2—M^{III} (PO_3)_3$, включающей серо- и кремнийсодержащие соединения, охватывают большинство реальных случаев, которые могут возникнуть при переработке широко применяемых в технологии удобрений источников сырья.

Особенность точки зрения авторов данной монографии относительно принципиальной возможности изменения (регулирования) молекулярного распределения полифосфатов заключается в том, что в состав исходных веществ при синтезе должны входить как минимум два катиона. Поэтому главным фактором управления процессами полимерообразования являются не условия термической дегидратации индивидуальных кислых ортофосфатов или получения стекол из расплава, а взаимодействие в соответствующей системе, которое предопределяет направление перестройки фосфат-

ных анионов. В случае индивидуальных фосфатов стремление катионов к реализации своего координационного числа по кислороду приводит к формированию анионной структуры одного и того же типа, которая жестко связана с природой этого катиона. В присутствии двух катионов, особенно при изменении их количественного соотношения, стремление к реализации кислородного полиэдра каждого из них создает широкие возможности варьирования между индивидуальными и смешанными структурами. При этом стеклообразная форма более гибкая и управляемая, чем кристаллическая, где свойства существенно ограничиваются стехиометрией соединений.

Таким образом, одним из вероятных направлений при разработке технологии полифосфатных удобрений с заданными свойствами является синтез на основе контролируемого состава системы, определяющий полимерное строение продукта. Представленные в монографии сведения по зависимости ряда свойств фосфатов в системах от состава (плавкости, содержанию водо- и цитратно-растворимых форм P_2O_5 , скорости растворения, средней степени полимеризации в растворе, вязкости, плотности и электропроводности расплавов, термической деструкции, поведению при повторном нагревании стекол и т. д.) показывают, что в основе изменения их лежат процессы, отражающие взаимодействие. Структурное сходство незакристаллизованных фосфатов с равновесными кристаллическими фазами является основой для управляемого синтеза соответствующих продуктов.

ПУТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ¹

Как известно, большая часть фосфоритов Каратау перерабатывается электротермическим способом с получением желтого фосфора и продуктов на его основе [1]. При этом степень использования сырья достигает лишь 80—90 %, а иногда ее величина и ниже, так как в процессе его переработки образуется значительное количество отходов в виде фосфоритной мелочи, шлака, феррофосфора, котрельной пыли (пыли электрофильтров), фосфорного шлама и отходящих (печных) газов.

Фосфоритная мелочь, не отличающаяся по составу от товарной руды, получается при транспортировке сырья и подготовке шихты

¹ В кн.: *Химия и технология удобрений, алюмосиликатов и неорганических сорбентов*. Алма-Ата, 1975. С. 56—61. Соавторы Д. З. Серазетдинов, В. А. Урих, Г. В. Воронин, М. Х. Ким, Г. К. Евтушенко, Л. А. Шаройко.

в количестве до 20—30 % от исходной руды. На ряде фосфорных заводов ее частично возвращают в процесс, подвергая окускованию (агломерации) в специальных установках путем спекания [2]. В качестве связующих используют глину, котельное молоко (суспензию котельной пыли) и триполифосфат натрия. Однако до сих пор таким способом не удается добиться полной утилизации мелочи.

Что касается других отходов, то лишь феррофосфор и шлак нашли практическое применение: первый используют в черной металлургии, второй — в качестве сырья для получения строительных материалов (пемза, щебень, шлакоситаллы и др.).

Котельная пыль, улавливаемая электрофильтрами, представляет собой смесь механически выносимых из печи тонкодисперсных частиц шихты и конденсатов газообразных продуктов реакции, содержащих в основном фосфор, щелочные металлы и фтор. На 1 т желтого фосфора образуется 100—150 кг котельной пыли, сумма $P_2O_5 + K_2O$ в которой колеблется в пределах 35—50 %, вследствие чего пыль можно рассматривать как сырье для получения сложных удобрений. В настоящее время на фосфорных заводах котельную пыль в основном выбрасывают в отвал и только часть ее в виде котельного молока (водной суспензии котельной пыли) применяют, как уже упоминалось, в качестве связующего при окусковании фосфоритной мелочи [2]. Такое применение пыли, на наш взгляд, нецелесообразно, потому что щелочные металлы в ней находятся в виде летучих фосфатов [3—5] и, возвращаясь в печь, они вновь испарятся и попадут в котельную пыль. То же можно сказать и о добавке триполифосфата натрия. Следовательно, применение в качестве связующих материалов котельной пыли и триполифосфата натрия приводит к ухудшению работы электрофильтров вследствие их перегрузки, а это, в свою очередь, вызывает проскок пыли в конденсаторы и загрязнение товарного фосфора.

Высокое содержание фосфора и калия в котельной пыли вызвало постоянный интерес в связи с возможностью производства удобрений. В частности, проведены исследования по использованию ее для получения экстракционной фосфорной кислоты [6]. При этом, однако, образуется слабая кислота с плохой фильтрацией; с осадком теряется половина содержащегося в пыли калия (половина переходит в кислоту). Более рационально, по-видимому, использование котельной пыли в качестве добавки к фосфатному сырью в производстве двойного суперфосфата [6], но количество пыли при этом не должно превышать 60 %. Изучена агрохимическая эффективность котельной пыли как удобрения, причем получены удовлетворительные результаты. Такое удобрение, очевидно, может иметь только местное значение, поскольку состав его нестабилен, оно не гранулировано и может содержать токсичные

примеси, например фосфор, фосфиды и продукты их разложения. Фосфорный шлак образуется в результате отстаивания желтого фосфора-сырца (богатый шлак) и двукратного отстоя сточных вод (бедные шламы). На Джамбулском фосфорном заводе с богатым шламом теряется 4,3 % выпускаемого фосфора, со шламом первого отстоя сточных вод — 0,93, второго отстоя — 0,13 %. В настоящее время на заводах осваивается переработка богатого фосфорного шлама на фосфорную кислоту путем сжигания в специальных установках, однако такая кислота не удовлетворяет требованиям ГОСТа.

Отходящие (печные) газы, количество которых составляет около 3000 м³/т фосфора, содержат фосфин, водород, сероводород и до 90 % окиси углерода, поэтому могут служить не только источником фосфора, но и достаточно калорийным газообразным топливом. В связи с этим были попытки использовать печной газ для обжига окатышей из фосфоритной мелочи [2], но из-за нестабильности подачи газа и высокой коррозии технологического оборудования перешли на природный газ. В настоящее время печной газ, с которым теряется до 0,7 % фосфора, практически не утилизируется.

Из приведенного анализа видно, что проблема утилизации ряда отходов фосфорного производства до сих пор еще полностью не решена.

Одним из перспективных путей утилизации фосфоритной мелочи, котельной пыли и фосфорного шлама может быть их комплексная переработка путем кислотно-термического разложения с получением плавящихся полифосфатов. Этот способ [8] имеет целый ряд преимуществ перед обычным кислотным разложением: при проведении процесса в условиях высокотемпературной обработки достигается практически полное разложение, продукт получается более концентрированным, причем может быть использована фосфорная кислота любого качества. При переработке фосфорного шлама и печного газа, кроме того, представляется возможным утилизировать не только содержащийся в них фосфор, но и тепло от горения в процессе сжигания шлама.

Ранее [3] приведены предварительные результаты исследований кислотно-термического разложения котельной пыли. Установлено, что высокая степень разложения достигается при соотношении между сырьем и фосфорной кислотой, отвечающему образованию однозамещенных ортофосфатов всех присутствующих в системе металлов или даже некотором избытке кислоты.

В данной работе приводятся результаты исследования по кислотно-термической обработке котельной пыли фосфорной кислотой с целью получения концентрированного удобрения (имеется в виду применение шламовой кислоты). Поскольку примеси в по-

следней имеют тот же состав, что и сама пыль (шлам образуется из-за проскока пыли через электрофильтр), то нами в опытах использована реактивная фосфорная кислота. Состав пыли приведен в табл. 1. Сумма компонентов составляет 106,6 %, что связано с наличием в ней наряду с P_2O_5 также элементарного фосфора и фосфидов, которые при анализе окисляются и определяются как P_2O_5 .

Таблица 1. Состав котельной пыли и фосфоритной мелочи, вес. %

Продукт	P_2O_5	K_2O	CaO	SiO_2	Na_2O	R_2O_3	MgO	SO_3	F	П.п.п.
Котельная пыль	34,9	7,7	11,5	30,1	2,1	4,6	5,7	1,4	2,4	6,2
Фосфоритная мелочь	22,2	0,6	36,5	20,7	0,5	3,5	3,5	0,6	2,4	9,7

Соотношение котельной пыли и кислоты взято с таким расчетом, чтобы в готовом продукте величина R с учетом всех катионов была равна 1. Котельную пыль разлагали фосфорной кислотой с концентрацией 47 % P_2O_5 , затем сушили при 300—350 °С и плавил в интервале 1000—1200 °С. Данные по содержанию различных форм P_2O_5 и характеру продуктов в зависимости от температурного режима и времени плавления приведены в табл. 2 (за коэффициент разложения принято отношение цитратно-растворимой формы P_2O_5 к общему его содержанию).

Как видно из табл. 2, все продукты характеризуются достаточно высокой растворимостью в цитрате аммония, однако с повышением температуры наблюдается потеря P_2O_5 , что видно по снижению его общего содержания, хотя соотношение исходных компонентов во всех образцах было одинаковым. Снижается также содержание водно-растворимой формы P_2O_5 . Таким образом, наиболее целесообразным следует признать обработку исходной смеси при 1100 °С в течение 5 мин с образованием спека либо плавление при 1200 °С с образованием стеклообразного продукта.

Следует отметить, что на обработку всей пыли с учетом количества образующихся на фосфорных заводах шлама и котельной пыли потребуется около 10—20 % шламовой кислоты. Для использования всей кислоты на заводе имеется возможность получения удобрений путем вовлечения в процесс другого отхода — фосфоритной мелочи, причем интерес представляет совместная переработка всех трех видов сырья — мелочи, котельной пыли и кислоты. Состав котельной пыли и фосфоритной мелочи, взятых для исследования, тот же, что и в табл. 1, а вместо шламовой кислоты, как и выше, взята реактивная фосфорная кислота. Фракционный состав

фосфоритной мелочи следующий, %: класса 0,25 мм 13,7; 0,25—0,5 мм — 14,9; 0,5—1,0 мм — 9,5; 1,0—3,0 мм — 61,8. Норму фосфорной кислоты рассчитывали на величину $R=1$ при весовом соотношении пыли и мелочи 1:1, при $R=1$ состав исходной смеси 100 г котрельной пыли+100 г фосфоритной мелочи+137 г фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 .

Таблица 2. Характеристика продуктов по растворимости в зависимости от режима плавления

$T, ^\circ C$	Время, мин	P_2O_5 общая	P_2O_5 цитрат.	P_2O_5 водн.	$K_{разл}$ цитрат.	Продукт
1100	5	57,8	56,5	14,7	97,8	Спек
	15	57,8	55,4	8,9	96,0	»
	30	57,5	55,5	10,7	96,5	Частично проплавлен- ный спек
	45	57,4	54,2	9,1	94,6	Стекло
	60	57,1	53,8	8,3	94,3	»
	1150	5	57,7	54,6	11,5	94,7
15	57,8	53,7	7,1	93,0	Частично расплавлен- ный спек	
1200	30	57,1	54,3	6,6	95,2	Стекло
	45	56,6	54,1	7,7	95,7	»
	60	56,4	53,6	5,2	95,0	»
	5	55,1	54,5	7,8	99,0	Спек
15	55,8	53,7	7,4	96,4	Стекло	
30	54,4	53,7	3,8	98,8	»	
45	55,5	54,7	4,5	98,7	»	
60	54,1	53,8	3,8	99,4	»	

Опыты проводили с фосфорной кислотой, содержащей 47—48 % P_2O_5 , при соотношениях котрельной пыли и фосфоритной мелочи 1:1, 1:5, 1:10. После перемешивания исходных компонентов с кислотой в течение 1 ч при 25°C образуется густая пастообразная масса, степень разложения которой составляла 83—92%. С увеличением доли фосфоритной мелочи в исходной шихте степень разложения повышается, что объясняется, по-видимому, более полным по сравнению с котрельной пылью разложением фосфорита. Полученную пастообразную массу затем подсушивали при 300—350°C и плавил в интервале 950—1200°C.

Из табл. 3 видно, что с увеличением доли фосфоритной мелочи несколько снижается растворимость P_2O_5 в воде, а общее содержание увеличивается. Но при этом растет и расход фосфорной кислоты, так как мелочь содержит меньше P_2O_5 , чем пыль. Оптимальной температурой нагревания шихты, очевидно, следует считать 1100°C, поскольку ей вследствие термического разложения со-

ответствует более высокая усвояемость при незначительных потерях P_2O_5 .

В результате проведенных опытов показана принципиальная возможность совместной переработки котрельной пыли и фосфоритной мелочи в соотношениях, позволяющих полностью утилизировать котрельную пыль и щавелевую кислоту, а также значительную часть фосфоритной мелочи.

Таблица 3. Характеристика плавленых продуктов в зависимости от состава шихты и температуры нагревания

К.п./Ф.м.	T, °C	Содержание P_2O_5			K_2O	Na_2O	$K_{разл}$ цитрат.
		общее	цитрат.	водн.			
1:1	950	62,1	58,0	18,0	—	—	93,4
	1100	62,3	59,9	13,7	2,2	0,8	96,4
	1200	61,7	58,1	13,6	1,8	0,7	94,1
1:5	950	64,0	61,3	—	—	—	97,0
	1100	63,1	61,5	13,3	0,8	0,5	97,5
	1200	64,6	62,2	14,3	0,7	0,4	96,4
1:10	950	63,8	60,2	12,2	—	—	94,4
	1100	64,2	60,1	11,8	0,5	0,4	93,6
	1200	64,4	59,9	12,5	0,5	0,4	93,1

Примечание. К.п. — котрельная пыль, ф.м. — фосфоритная мелочь.

Остальная часть фосфоритной мелочи фосфорных заводов, а также мелочь, образующаяся на горнохимическом комбинате при подготовке руды, может быть переработана с получением плавного полифосфата. При этом желательнее использовать более дешевую экстракционную кислоту. Исследовано получение удобрений типа плавленых полифосфатов из фосфоритной мелочи и экстракционной фосфорной кислоты, полученной из той же мелочи по ангидритному методу, описанному в работе [7] (табл. 4).

Таблица 4. Состав исходных компонентов, вес. %

Продукт	P_2O_5	CaO	MgO	R_2O_3	SiO_2	F	SO_3	Про- цент
Фосфорит	22,2	39,2	3,6	2,8	18,5	2,0	—	11,7
Кислота	20,5	—	1,5	1,3	—	1,3	2,9	12,5

Для изучения зависимости состава и свойств удобрения от соотношения исходных компонентов была приготовлена серия образцов с содержанием P_2O_5 в интервале 47,4—63,5 %. Использованы

присмы, описанные выше. В табл. 5 приведена характеристика полученных продуктов.

Как видно, высокая усвояемость продуктов наблюдается только при содержании P_2O_5 выше 57 %. Низкая растворимость образцов № 1, 2 в цитрате аммония объясняется тем, что они плохо плавятся, поэтому часть продукта остается в кристаллическом состоянии, а растворимы только стекла.

Таблица 5. Характеристика плавленных продуктов в зависимости от состава

№ образца	T, °C	Содержание P_2O_5 , %			$K_{\text{разл}}$ цитрат.
		общее	цитрат.	водно-раств.	
1	1300	47,4	32,4	0,3	68,4
2	1300	55,1	43,4	0,5	78,9
3	1250	57,5	55,6	0,6	96,7
4	1200	60,4	59,9	0,6	99,2
5	1200	64,3	64,0	1,6	99,5

Для выбора температурного режима плавления изучена плавкость образцов в зависимости от соотношения исходных компонентов. Оказалось, что все образцы независимо от содержания P_2O_5 начинают плавиться примерно при одной и той же температуре — около 700 °C, тогда как полное плавление достигается только в интервале 1150—1450 °C. При перегреве расплавов полифосфатов, как показали исследования термической устойчивости, наблюдается термическое разложение фосфатов с потерей P_2O_5 , которая повышается с увеличением температуры и концентраций фосфора в образце. Путем сопоставления результатов исследования плавкости и термической устойчивости определено оптимальное содержание P_2O_5 в продукте (57—60 %). Этому составу отвечают также высокая усвояемость удобрения (96,7—99,2 %).

Выводы

Показана принципиальная возможность комплексной переработки отходов фосфорных заводов на концентрированные удобрения. Технология рассмотренных процессов сводится к следующим основным переделам: приготовление смеси исходных компонентов, сушка при температуре 250—350 °C, плавление в интервале 1150—1250 °C, грануляция (закалка) расплава, сушка и затаривание готового продукта.

Установка для утилизации котельной пыли, созданная по типу цехов ширпотреба, может выпускать сложные концентрирован-

ные удобрения. Переработка же фосфоритной мелочи с использованием шламовой кислоты достигнет годового выпуска 200—400 тыс. т условных туков на каждом фосфорном заводе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков В. Е. // Фосфорная пром. 1972. № 8. С. 5.
2. Серсатан В. А. // Фосфорная пром. 1972. № 9. С. 5.
3. Бектуров А. Б., Урих В. А., Тихонов В. В., Серазетдинов Д. З., Синяев В. А. // Журн. неорг. матер. 1972. Т. 8, № 2. С. 303.
4. Постников Н. Н. // Сб. статей по прикладной химии. М., 1955. С. 67.
5. Серазетдинов Д. З., Ким М. Х., Кручинина А. Д., Евтушенко Г. К., Исина А. С., Воронин Г. В. // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974.
6. Поборцев М. Э., Ивашкевич Е. Б., Попова Г. Я., Сейтмагзимов А., Целуйко Л. М. // Фосфорная пром. 1972. № 9. С. 32.
7. Бектуров А. Б., Литвиненко В. И. // Минеральные удобрения и природные соли Казахстана. Алма-Ата, 1967. С. 29.
8. Бектуров А. Б., Тихонов В. В., Эсик В. К., Урих В. А. // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ КОТРЕЛЬНОЙ ПЫЛИ¹

В производстве желтого фосфора электротермическим способом наряду с основным процессом восстановления протекает ряд побочных реакций, ведущих к образованию различных летучих соединений. Часть из них вместе с твердыми частицами уноса оседает на электрофильтрах в виде так называемой котрельной пыли, содержащей соединения фосфора и калия (до 40—45 % P_2O_5 и 10—15 % K_2O), благодаря чему представляет интерес как сырье для получения сложных фосфатно-калийных удобрений.

Сведения о фазовом составе котрельной пыли отрывочны и носят качественный характер. Это связано с тем, что состав пыли по содержанию основных компонентов сильно колеблется и зависит от различных факторов (качество сырья, температурный режим печи и др.).

Считается, что фосфор представлен в пыли как ортоформами, так и конденсированными фосфатами [1—4]. Последние являются, вероятно, продуктами взаимодействия элементарного фосфора с кислородом воздуха и парами воды [1, 3]. Наличие кремния в пыли связывают с реакцией восстановления кремнезема углеродом

¹ В кн.: *Удобрение и неорганические материалы из минерального сырья Казахстана*. Алма-Ата, 1977. С. 30—33. Соавторы Д. З. Серазетдинова, М. Х. Ким, В. П. Кожевникова.

до монооксида кремния и элементарного кремния [1, 3], а щелочных металлов — испарением оксидов [1].

Ранее нами [5] описаны характеристики состава фосфорсодержащих компонентов котельной пыли. В данной статье приводятся результаты ИКС, рентгеноскопического и количественного бумажно-хроматографического анализов как пыли, так и твердых остатков, полученных путем избирательного растворения пыли в различных растворителях. Эксперименты проводили на трех образцах пыли.

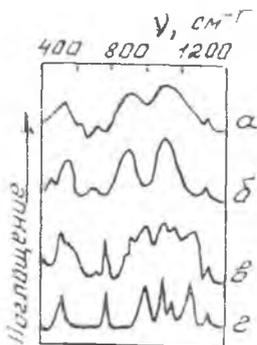


Рис. 1. ИК-спектры: *a* — осадка, выделенного ацетоном из водной вытяжки котельной пыли; *b* — $K_4P_2O_7$; *c* — осадка, выделенного ацетоном из вытяжки (в 0,1 н. HCl); *d* — двойного триметафосфата кальция — натрия

Водорастворимая часть фосфора ($T:Ж=1:3$) в количестве 15—20% представлена, по данным количественной бумажной хроматографии, ортофосфатами (2—3% P_2O_5), пирофосфатом (3—5% P_2O_5), триполи- и триметафосфатами (в сумме до 6—8% P_2O_5) и фосфатами, остающимися на старте (2—3% P_2O_5).

Для ИКС и рентгеноскопического изучения состава водорастворимой части фосфаты из раствора высаливали ацетоном. В зависимости от количества последнего получено несколько видов аморфных осадков. Состав их оказался сходным и может быть представлен следующим образом, вес. %: P_2O_5 50—60; CaO 17—20; K_2O 6—8; MgO 2—4; Na_2O 1—1,5; SiO_2 2—3.

По ИК-спектру осадки подобны пирофосфатам (рис. 1, *a*, *b*). Отсутствие других форм, найденных хроматографически, объясняется, вероятно, тем, что при высаливании ацетоном в осадок выпадают наиболее труднорастворимые фосфаты кальция и магния либо фосфаты со смешанными катионами, а в растворе остаются в основном более растворимые фосфаты калия, натрия, а также фосфорная кислота, содержащая полиформы. Действительно, химический анализ водной и водно-ацетоновой вытяжки после высаливания показал, что Mg и особенно Ca , практически полностью переходят в осадок, а K , Na находятся как в растворе, так и твердой фазе.

Фосфорная же кислота, количество которой доходит до 10—30 % от всего водорастворимого фосфора, остается в растворе. Остаток после водного выщелачивания пыли растворяли в 0,1 н. HCl. Количественная бумажная хроматография такой вытяжки указывает на присутствие пиро- (до 5—6 % P_2O_5), триполи- (до 2—3 % P_2O_5), триметафосфатов (2—3 % P_2O_5) и фосфатов, остающихся на старте (до 5—6 % P_2O_5). Дробное осаждение фосфатов из фильтрата показало, что при небольшом количестве ацетона

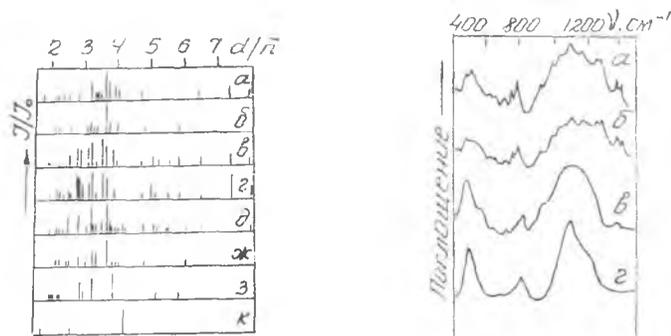


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: *a* — осадка, выделенного ацетоном из вытяжки, полученной растворением пыли в 0,1 н. HCl; *b* — SiP_2O_7 по [4]; *в* — остатка пыли после растворения в воде; *г* — в 0,1 н. HCl; *д* — в царской водке; *ж* — SiP_2O_7 по [5]; *з* — $CaKP_3O_9$ по [6]; *к* — SiO_2 — кристаллалит

Рис. 3. ИК-спектры: *a* — остатка пыли после растворения в воде; *b* — в 0,1 н. HCl; *в* — в царской водке; *г* — SiO_2

(40 г остатка пыли после выщелачивания водой + 350 мл 0,1 н. HCl + 150 мл ацетона) выделяется осадок, по ИК-спектрам подобный пирофосфатам (так же, как и в случае выщелачивания водой, см. рис. 1, *a*). При дальнейшем добавлении ацетона появляется новый вид осадка, ИК-спектр которого приведен на рис. 1, *в*. Сравнение его с ИК-спектрами пирофосфата и триметафосфата (рис. 1, *a*, *б*) позволяет отметить, что продукт состоит из смеси пиро- (области 930—940 и 1170, а также плечо при 560—570 cm^{-1}) и триметафосфатов (области 1280—1300, 1120, 1005—1010, 780 и 515 cm^{-1}). Однако рентгеноскопический анализ не выявляет ни одного из известных триметафосфатов. Судя по штрихрентгенограмме, кристаллическая часть осадка (рис. 2, *a*) идентична SiP_2O_7 (рис. 2, *б*, цит. по [6]): линии — 3,80; 3,69; 3,38; 4,0; 3,2. В связи с этим следует предположить, что триметафосфат в осадке находится в аморфном состоянии. Общее содержание SiP_2O_7 , судя по кремнию (2—3 %), составляет 3—6 %.

На рис. 3 приведены ИК-спектры остатков, не растворимых в воде, 0,1 н. HCl и царской водке. После выщелачивания пыли царской водкой (рис. 3, в) прописываются в основном полосы поглощения, характерные SiO₂ (ср. с рис. 3, г). Однако, судя по расплывчатым полосам поглощения в области 1080—1140 см⁻¹, основная доля SiO₂, по-видимому, аморфная. На ИК-спектрах остатков, не растворимых в воде (рис. 3, а) и 0,1 н. HCl (рис. 3, б), имеется сильная узкая полоса в области 1110 см⁻¹, которую нельзя отнести к SiO₂, поскольку аморфный кремнезем (рис. 3, в), как уже указывалось, дает широкую полосу в пределах 1080—1140 см⁻¹. Узкую полосу в области 1110 см⁻¹ наряду с полосами поглощения при 1300, 1000—1050, 780 см⁻¹ скорее всего можно отнести к колебаниям триметафосфат-аниона, а аморфный кремнезем не прописывается. Об этом свидетельствует и то, что полоса при 810 см⁻¹, характерная кремнезему, отсутствует на ИК-спектрах (рис. 3, а, б).

Штрихрентгенограммы остатков пыли после растворения в воде, 0,1 н. HCl и царской водке даны на рис. 2, в—д, а на рис. 2, ж, з, к—SiP₂O₇ по [7], CaKP₃O₉, SiO₂—кristобаллит соответственно. Как видно, межплоскостные расстояния интенсивных линий остатков совпадают с SiP₂O₇ (ср. $d_x=3,70; 3,35; 3,25; 6,05; 4,75; 4,00; 3,85; 3,90; 3,05; 2,80; 2,20; 2,13$) и KCaP₃O₉ по [8] ($d_x=3,88; 3,23; 2,84; 5,86; 5,17; 2,94; 2,22; 1,96; 1,94$). Причем линии, относящиеся к KCaP₃O₉, по интенсивности слабеют или даже исчезают при замене воды в качестве растворителя на 0,1 н. HCl и царскую водку, а линии SiP₂O₇ усиливаются, что связано, видимо, с различной растворимостью их в вышеуказанных растворителях. Кроме того, в остатке пыли, не растворимом в царской водке (рис. 2, д), появляются сравнительно малоинтенсивные линии, характерные SiO₂—кristобаллиту (4,14; 2,52), тогда как в остатке после воды и 0,1 н. раствора HCl их нет.

Наряду с линиями KCaP₃O₉, SiP₂O₇ и SiO₂ в остатке имеются еще ряд других соединений, которые могут быть отнесены к 3SiO₂·2P₂O₅ (3,52; 6,54; 2,80) и одной из модификаций SiP₂O₇ (3,69; 3,20; 3,80) [6]. Кроме того, ряд линий (7,96; 7,36 и др.) идентифицировать не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постников Н. И. Пылеобразование в процессе электровозгонки фосфора // Журн. прикл. хим. 1960. Т. 33, С. 65.
2. Ермаков В. Ф., Харламова И. Н., Вильк Ю. Н. О процессе пылеобразования при электровозгонке фосфора из фосфатно-кремнистых пород бассейна Каратау // Труды ЛенНИИГипрохима. 1972. Вып. 6. С. 49.
3. Микулинский А. С. Процессы рудной электротермии. М., 1966.
4. Lobel D., Matthes F. // Chem. Technik. 1967. V. 8. P. 491.
5. Серазетдинов Д. З., Ким М. Х., Кручинина А. Д., Евтушенко Г. К., Исина А. С., Воронин Г. В. О получении сложных удобрений на основе отходов фос-

форного производства // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974. С. 27.

6. *American X-ray diffraction card file Index (Inorganic)*. to the diffraction bill. Philadelphia, 1963.

7. *Robinson P., Carthey C. R.* // *J. Amer. Ceramic Soc.* 1964. V. 47, N 11.

8. *Andrien R., Diament R.* // *C. r. acad. sci.* 1964. N 25. P. 4708.

9. *Миркин Т. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ¹

Изучены агрохимические свойства целого ряда продуктов с полимерными формами фосфора: полифосфатов кальция, метафосфатов калия в сочетании с микроэлементами, а также метафосфатов, различающихся по содержанию водо- и цитратно-растворимых форм P_2O_5 .

Одним из основных преимуществ полифосфатных продуктов — высокая концентрация их по фосфору и повышенный коэффициент использования P_2O_5 в сравнении с ортофосфатными удобрениями.

Ценность полифосфатов изучали в условиях лабораторного, вегетационного и полевого опытов на светло- и темнокаштановой почвах Алма-Атинской области.

При изучении состава фосфатов в системе почва — удобрение установлено, что полифосфаты вследствие постепенного гидролиза обеспечивают более постоянный уровень подвижного (усвояемого) фосфора в сравнении с ортофосфатами.

В системе почва — удобрение — растение эффективность полифосфатов обусловлена типом почвы, сроками внесения удобрений, биологическими особенностями возделываемой культуры.

В год внесения агрохимический эффект полифосфатов, как правило, ниже чем на ортофосфатах. Однако во второй и третий годы их действие повышается, в результате чего общий эффект от применения полифосфатных удобрений значительно выше, чем у ортофосфатов. В случае с кукурузой урожай зерна уже в первый год по полифосфатам был выше.

Изучение эффективности удобрений на основе метафосфатов калия, различающихся по количеству водорастворимого фосфора, показало, что повышение содержания водорастворимости в продуктах выше 40 % необязательно.

¹ В кн.: *Тезисы докладов IV Республиканской конференции по химии природных солей и удобрений*. Алма-Ата, Джамбул, 1977. С. 48—49. Соавторы Г. М. Можаяева, Л. А. Осминкина, С. Саржанов, Д. З. Серазетдинов, В. К. Эрик, В. А. Урик.

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>