

0-72
0-52

ЭК



ОКТАБРЬ И НАУКА КАЗАХСТАНА

РАЗВИТИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В КАЗАХСТАНЕ

До Великой Октябрьской социалистической революции не-
сметные богатства Казахстана, таящиеся в его недрах,
почти не изучались и не использовались. Химической
промышленности как самостоятельной отрасли народного хозяй-
ства в стране не было.

За годы Советской власти благодаря величайшим экономиче-
ским и социальным преобразованиям Казахстан занял достойное
место в семье братских республик. В Казахстане достигнуты боль-
шие успехи в геологическом изучении территории, в создании ми-
нерально-сырьевой базы для тяжелой промышленности. Создана
металлургическая, угольная, нефтяная, химическая и другие отрас-
ли тяжелой индустрии, успешно развиваются легкая промышлен-
ность и сельское хозяйство.

В республике функционируют десятки высших и сотни средних
специальных учебных заведений. Создана Академия наук с много-
численными институтами. Большая роль в ее организации и поста-
новке научно-исследовательских работ принадлежит крупнейшему
ученому страны, первому президенту АН КазССР академику
К. И. Сатпаеву.

Казахстан располагает богатейшими сырьевыми ресурсами. На
его территории сосредоточены огромные запасы фосфоритов, ка-
лийно-магниевых солей, сульфата натрия, поваренной соли, серо-

содержащего сырья, а также значительное количество ценных отходов производства. На их основе создана и успешно развивается химическая промышленность, производящая минеральные удобрения, фосфор, хром, серную кислоту и многие другие химические продукты. Особое внимание химики Казахстана уделяют вопросам переработки фосфоритов Каратау, которые по своим запасам и качеству занимают первое место в Союзе среди других фосфоритовых месторождений. Однако специфичность их минералогического состава, в отличие от других фосфатных руд, требует разработки принципиально новых технологических процессов для получения из них минеральных удобрений.

Всестороннее химическое и технологическое исследование фосфоритов Каратау было начато еще в 1942 году, а с 1946 года явилось одним из главных направлений работы Института химических наук Академии наук Казахской ССР.

В течение ряда лет (с 1945 по 1948 год) институт работал над изучением процессов разложения каратауских фосфоритов минеральными кислотами: азотной, соляной, серной и фосфорной (С. Г. Трофимова). В результате была определена кинетика взаимодействия реагентов и установлены оптимальные условия процессов (температура, концентрация кислоты и продолжительность).

В 1948—1952 годах большое внимание в институте уделялось изучению метода азотнокислого разложения фосфоритов Каратау с целью получения комбинированных азотнофосфорных удобрений. При этом детально исследовались условия получения растворов фосфорной кислоты, пригодных для технологической переработки на преципитат и монокальцийфосфат (В. И. Антонова и А. Е. Харакоз).

В результате изучения механизма реакции преципитирования азотнофосфорнокислых растворов известью, известняком, а также фосфоритами Каратау была показана возможность получения концентрированного азотнофосфорного удобрения типа двойного суперфосфата, содержащего 33—35 проц. воднорастворимого фосфорного ангидрида и до 4 проц. азота.

В лабораторных условиях разрабатывался клинкерный метод переработки фосфоритов Каратау для получения крепкой и обесфторенной фосфорной кислоты без упаривания (В. И. Литвиненко). Применение этого метода обеспечивает получение чистой кислоты с содержанием до 45 проц. фосфорного ангидрида, пригодного для производства двойного суперфосфата и кормового преципитата.

Большое внимание уделяется исследованию процесса экстракции фосфорной кислоты органическими растворителями, опреде-

лению коэффициентов распределения и отделения примесей, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте (Х. Д. Мулдагалиев, В. И. Литвиненко, К. У. Исабекова).

Для улучшения физических свойств простого суперфосфата изучался процесс его аммонизации газообразным и жидким аммиаком, а также аммиакатами (А. С. Волковская). Опытами установлено, что независимо от формы вводимого аммиака качество суперфосфата заметно улучшается.

Наряду с изучением кислотных методов переработки фосфоритов Каратау проводились и проводятся обширные исследования термических способов получения фосфорных удобрений типа термофосфатов, плавяных и обесфторенных фосфатов.

Термофосфаты представляют собой продукт спекания фосфорсодержащего сырья с различными солями (содой, сульфатом натрия, поташом, полевым шпатом, астраханитом, глауберитом, полигалитом и другими) при температуре, не превышающей 1200°. Методами физико-химического анализа был установлен химизм образования усвояемой фосфорной кислоты, состав соединений и определены оптимальные условия процесса.

Большой серией лабораторных опытов была показана возможность применения вместо сульфата натрия астраханита, а также глауберита. В результате спекания фосфората с астраханитом получается термофосфат, который по содержанию усвояемой фосфорной кислоты значительно превосходит простой суперфосфат, изготовленный из тех же фосфоритов сернокислотным методом. Этими же опытами было показано, что природный астраханит, содержащий до 10 проц. поваренной соли, также может быть использован для получения термофосфата.

Применение в качестве щелочной добавки глауберита не дает высоких результатов. Степень разложения фосфорита при этом не превышает 75 проц. Исследованием продуктов спекания установлено, что механизм взаимодействия фосфоритов с астраханитом ничем не отличается от механизма образования растворимых фосфатов, получаемых путем спекания с содой, поташом или сульфатом натрия.

В течение 1952—1953 годов сотрудники Института химических наук (В. И. Антонова, В. В. Тихонов, Ю. К. Увалиев), Института металлургии и обогащения Академии наук Казахской ССР (Г. И. Людоговской, В. П. Владимиров, М. В. Ибрагимов), Казахского государственного университета имени С. М. Кирова (Л. А. Кадушкина) совместно с работниками комбината «Южуралникель» и Гороблагодатского рудоуправления провели полупромышленные, а затем

промышленные опыты по получению термофосфатов на агломерационных установках.

Такого типа установки, особенно агломерационные ленты, имеют целый ряд преимуществ перед вращающимися и другими типами печей. Положительными особенностями лент являются простота конструкции, непрерывность действия, весьма высокая производительность, отсутствие потребности в огнеупорах и высококачественном топливе, механизация процесса и обеспечение нормальных санитарно-гигиенических условий труда в рабочих помещениях благодаря уводу в вакуум-камеры всех газообразных продуктов.

Сущность агломерационного метода заключается в спекании фосфорной руды с сульфатами в присутствии твердого топлива (каменного угля или коксовой мелочи) при интенсивном просасывании воздуха через слой шихты. Углерод в этом процессе выполняет роль не только топлива, но и восстановителя сульфатов. Температура в шихте достигает $1100\text{--}1200^\circ$. В этих условиях происходит почти полное взаимодействие между щелочными реагентами и рудой.

В процессе производства термофосфатов методом агломерации особое значение имеет крупность помола материалов шихты, в особенности фосфорита. Лучшие результаты по степени разложения фосфорита и скорости спекания получаются при применении крупки с размерами частиц $1\text{--}3$ мм.

Большим числом опытов установлена возможность замены до 60 проц. сульфата натрия менее дефицитным сульфатным сырьем — астраханитом. При этом общее содержание пятиоксида фосфора в термофосфате несколько снижается, но в продукт входит от 4 до 6 проц. усвояемой окиси магния, которая является также полезным компонентом в удобрении.

Термофосфат, полученный из каратауских фосфоритов на агломерационных установках, содержит $16\text{--}17$ проц. усвояемой пятиоксида фосфора. В течение ряда лет он испытывался на 43 опытных сельскохозяйственных станциях на различных культурах и в различных климатических и почвенных условиях. Было установлено, что по своему действию он не уступает суперфосфату, а в некоторых условиях даже превосходит его. Так, термофосфат дает более эффективные последствия, чем суперфосфат, которые проявляются в течение двух-трех лет с момента внесения его в почву.

Дальнейшее развитие термические методы получили при исследовании плавящихся фосфатов. Было доказано, что применение щелочных и силикатных добавок — поташа, сульфата калия, хло-

ристого калия, карналлита, полевого шпата, кремнезема, серпентина и астраханита — благоприятствует более полному переходу фосфорного ангидрида в усвояемую форму (В. А. Тимофеева), а применение различных сульфатов и астраханита (С. И. Калмыков) повышает коэффициент разложения фосфорита до 98 проц. Добавка астраханита весьма эффективно влияет на понижение температуры плавления шихты. Полученный продукт в виде кальций-натрийфосфата и стеклообразных магнезиальных фосфатов содержит 23—24 проц. усвояемой пятиокси фосфора и около 4 проц. окиси магния. Расход астраханита составляет 20—30 проц. от веса фосфорита.

Большой интерес представляют так называемые плавленные обесфторенные фосфаты, получаемые путем плавления природного фосфорита без каких-либо добавок. Они используются как удобрения и как необходимая минеральная добавка в корм животных.

Плавленные обесфторенные фосфаты в Советском Союзе в небольших количествах получают на Сумском суперфосфатном заводе во вращающихся печах цементного типа с использованием апатитового концентрата. Опыты с фосфоритами Каратау в таких печах не дали положительных результатов. Более эффективными оказались установки, основанные на принципе циклонной плавки.

Применение циклонных печей позволяет обеспечить довольно высокую производительность, дает возможность использовать дешевые виды жидкого, твердого и газообразного топлива, утилизировать тепло отходящих газов с получением пара, а также механизировать и автоматизировать процесс.

При сгорании в циклонной камере жидкого топлива образуются водяные пары, которые при высокой температуре интенсивно взаимодействуют с расплавом и способствуют выделению фтора. Обесфторенный продукт вместе с горячими газами через диафрагму попадает в промежуточную камеру, где жидкий расплав отделяется от газов и через лётку непрерывно стекает в желоб с холодной водой для грануляции. Горячие газы (около 1000°) направляются в воздухонагреватель, а затем после охлаждения — на очистку от пыли и улавливание фтора для получения фтористого натрия.

Полученный после плавления и грануляции продукт высушивается, размалывается на шаровых мельницах и упаковывается в мешки.

Плавленные обесфторенные фосфаты отличаются хорошими физическими свойствами, они не гигроскопичны, не слеживаются и хорошо рассеиваются.

Метод циклонной плавки фосфоритов Каратау сначала испыты-

вался на опытной установке Джамбулского суперфосфатного завода сотрудниками Института химических наук (А. Б. Бектуров, В. В. Тихонов, С. И. Калмыков) и Научного института удобрений и инсекто-фунгицидов (С. И. Вольфович, А. А. Ионасс, Л. А. Бобкова), работниками завода (Н. С. Слонимский, Л. Я. Копач, Е. П. Золотко), Московского энергетического института (Л. Н. Сидельковский, В. Н. Щевелев) и Казгипрониихиммаша (Д. Я. Лещинский, Г. Г. Треножников). Эта установка имеет циклон объемом 0,25 м³, который обеспечивает производительность до 10 тонн в сутки. В качестве топлива применяется низкосортный мазут.

Готовый продукт более устойчив по составу и содержит 25—26 проц. пятиоксида фосфора, растворимой в 0,4-процентной соляной кислоте, или 19—20 проц., растворимой в двухпроцентной лимонной кислоте. Количество фтора в продукте не превышает 0,1—0,15 проц. По содержанию усвояемого фосфорного ангидрида он не уступает суперфосфату, получаемому из апатитового концентрата.

Результаты опытов дали возможность отработать технологический режим процесса и получить первую партию обезфторенных фосфатов (500 тонн), которая была направлена сельскохозяйственным станциям республики для широких агрономических и зоотехнических испытаний.

В настоящее время по проекту, разработанному Казгипрониихиммашем, на Джамбулском суперфосфатном заводе осуществляется пуск первой очереди опытно-промышленного цеха кормовых фосфатов.

В последние годы в Институте химических наук АН КазССР (В. В. Тихонов, В. К. Эсик, А. К. Ильясова, Д. З. Серазетдинов, Р. А. Гескина, В. Н. Сопилиди) проводятся исследовательские работы по изучению теории и технологии получения более концентрированных удобрений типа метафосфатов (метафосфат кальция содержит до 70 проц. фосфорного ангидрида, метафосфат магния — еще больше, а метафосфат калия фактически является стопроцентным удобрением).

На основании экспериментальных данных в лаборатории минеральных удобрений разработано несколько конкретных технологических схем получения подобных удобрений.

Одной из интересных особенностей этих схем является возможность использования разбавленной экстракционной фосфорной кислоты, которая из-за ряда минералогических особенностей фосфоритов Каратау не может быть сконцентрирована путем упарки и, следовательно, не годится для производства двойного суперфосфата.

Экстракционная фосфорная кислота добавляется к фосфориту в количестве, обеспечивающем необходимое соотношение основных окислов и фосфорного ангидрида. Полученная пульпа подвергается сушке и плавлению. Содержание пятиоксида фосфора в удобрении достигает 50—55 проц.

На другом варианте той же схемы получено сложное метафосфатное удобрение, для которого в качестве исходного сырья использовался не фосфорит, а полигалит, содержащий полезный компонент — калий. При этом фосфорная кислота вытесняет при нагревании серную вследствие разложения сернокислых солей полигалита. Плавленный продукт содержит до 70 проц. питательных веществ. Выделяющийся сернистый газ и конденсат серной кислоты сравнительно легко утилизируются.

Третий вариант схемы рассчитан на получение метафосфатного удобрения путем разложения фосфорита смесью фосфорной и серной кислот при температурах значительно ниже точки плавления (400—500°; А. К. Ильясова, Р. А. Гескина). Полученный продукт обладает хорошими физическими свойствами и высоким содержанием усвояемого фосфорного ангидрида.

С 1962 года в институте изучается метод получения концентрированного калийноазотнофосфорного удобрения типа аммофоса (В. И. Литвиненко). Сущность этого метода заключается в растворении полигалита Жиланского месторождения в фосфорной кислоте. При этом в раствор переходят сульфаты калия и магния, а гипс остается в твердой фазе. Жидкая фаза аммонизируется, и полученная пульпа упаривается досуха. В результате получается негигроскопичное удобрение, содержащее четыре питательных вещества: азот, калий, фосфор и магний, сумма которых составляет 55—67 проц. Для выяснения механизма процесса ведутся широкие исследования по изучению диаграмм взаимной растворимости сульфатов калия, магния и кальция в фосфорной кислоте.

С целью изыскания путей получения калийных удобрений в виде сульфата калия разрабатывался гидротермический метод (Д. З. Серазетдинов). В результате было показано, что в гидротермических условиях при взаимодействии хлористого калия с полигалитом в сульфат калия может быть переведена не только связанная с магнием сера, но и большая часть сульфат-иона сернокислого кальция. В продукте, полученном по такому способу, содержание калия увеличивается более чем в два раза по сравнению с другими известными методами.

Большое внимание уделялось разработке теоретических основ гидротермического метода. Путем исследования кинетики выделения хлористого водорода при обменном взаимодействии, а также

с помощью термодинамических расчетов были найдены условия проведения процесса, определено влияние добавок и водяного пара на константу равновесия реакций. Весьма эффективными оказались добавки, состоящие из силикатов, соединений бора, ванадия, железа, а также из природных бентонитовых глин.

В последние годы в институте проводятся исследования по химии солей ванадия с целью разработки общей схемы переработки фосфорнованадиевых руд Каратау (Л. А. Кадушкина, А. К. Ильясова, Р. А. Гескина).

Изучены состав и свойства различных ионов ванадия в присутствии фосфатных ионов. Получено и охарактеризовано несколько комплексных солей ванадия и фосфорнованадиевой кислоты, не описанных ранее в литературе, которые играют большую роль при установлении строения фосфорнованадиевых гетерополисоединений.

Установлены условия отделения ванадия от фосфора, а также определены рН раствора, при которых ванадий полностью осаждается солью двухвалентного железа. Полученные данные позволили наметить схему переработки ванадиевых руд Каратауского месторождения.

Из химических продуктов большое значение имеет сернистый натрий. Наличие в республике практически неограниченных запасов сульфата натрия (озеро Балхаш, Аральское море и другие) позволило на Балхашском горно-металлургическом комбинате с 1950 года организовать производство этого весьма ценного для цветной металлургии реагента.

Сотрудники Института химических наук Академии наук Казахской ССР В. В. Тихонов, Л. П. Ни, В. Д. Пономарев совместно с работниками комбината П. В. Бурдуковым, М. Подсеваловым и сотрудником Казахского государственного университета имени С. М. Кирова Б. А. Беремжановым исследовали непрерывный и экономичный способ обезвоживания мирабилита и производства сернистого натрия в шахтных печах без брикетирования шихты.

На промышленной шахтной печи были определены факторы, обеспечивающие устойчивый и качественный режим выплавки сернистого натрия, установлена возможность получения плава высокого качества при применении сульфата натрия, содержащего 20—25 проц. влаги, и замены части кокса каменным углем.

Наряду с этим был изучен и рекомендован непрерывный процесс выщелачивания плава сернистого натрия с целью получения концентрированных растворов, пригодных для последующей переработки на твердый продукт.

Изучение отдельных соленосных районов Казахстана было на-

чато только при Советской власти, в тридцатые годы (А. В. Николаев, В. Д. Ильинский, М. Б. Валяшко, И. В. Лепешков, Е. В. Посохов и другие). Однако до сих пор многие из них все еще слабо изучены и поэтому используются в народном хозяйстве далеко не достаточно.

В связи с этим в 1951 году в Институте химических наук была организована лаборатория природных солей, которая проводит исследование соляных озер Казахстана.

В первые годы существования лаборатории ее сотрудники В. Е. Тартаковская, М. И. Усанович, Б. А. Беремжанов совместно с работниками Балхашского горно-обогатительного комбината проводили работы по обезвоживанию мирабилита. Это позволило значительно расширить сырьевую базу сульфата натрия, широко применяемого в химической и металлургической промышленности.

В 1952 году было начато изучение единственного в Казахстане ископаемого месторождения сульфата натрия, расположенного в межгорных районах Тянь-Шаня (Чуль-Адыр). В этих работах, выполненных А. И. Муном, Н. В. Огородновой, В. М. Цокало в содружестве с геологами И. К. Смешливым и Ф. И. Лифшиц, активное участие принимали М. Г. Валяшко и А. И. Дзенс-Литовский.

Была дана полная геологическая и химическая характеристика этого месторождения, получены данные, касающиеся его генезиса и гидрохимии подземных вод.

Проводились работы по выяснению процессов комплексообразования в сложных растворах электролитов методами физико-химического анализа (Р. С. Дарер). Были изучены давление пара и температура замерзания ряда тройных систем из хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов. Полученные данные позволили разобраться в условиях аддитивности упругости пара и температуры замерзания водных растворов солей. Установлено также различие в поведении ионов натрия и калия, магния и кальция в концентрированных водных растворах.

Начиная с 1956 года в лаборатории природных солей проводится систематическое изучение соляных озер Северного и Центрального Казахстана. Здесь выявлены наиболее крупные и перспективные источники таких ценных видов химического сырья, как сульфат натрия, хлористый натрий, хлористый магний, бром и другие.

По запасам сульфата натрия наибольшее значение имеют соляные озера Тенгиз, Теке и Анжбулат. В озере Тенгиз (Целиноградская область), например, по предварительным подсчетам, содержится 50—60 миллионов тонн мирабилита.

Центральный Казахстан располагает также промышленными запасами хлористого магния, содержащегося в рассолах соляных

озер Жалаулы, Теке и Кызылкак. Эти так называемые тенизы имеют большое практическое значение также по запасам поваренной соли и брома. Однако до последнего времени они почти не изучались. Быстрое развитие многих отраслей химической и металлургической промышленности делает вопрос обеспечения их галургическим сырьем особенно актуальным. В связи с этим разрабатывается целый ряд проблем, связанных с исследованием и освоением названных тенизов (Р. С. Дарер, М. И. Бакеев).

В результате многолетних работ была составлена подробная физико-химическая характеристика озер Жалаулы, Теке и Кызылкак, изучена динамика микрокомпонентов. Установлено, что водный режим этих крупных бассейнов отличается сравнительным постоянством, а происходящие в годичном цикле процессы сводятся в основном к кристаллизации и растворению галита и мирабилита.

Совместно с сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского института галургии О. Д. Кашкаровым и А. Е. Кругликовым разработана схема комплексной переработки рапы озера Жалаулы, основанная на заводском способе упарки рассолов. Схема предусматривает получение высококачественной поваренной соли, бишофита и брома. Полученные данные позволяют рекомендовать озеро Жалаулы в качестве надежной сырьевой базы для производства титана и магния.

Физико-химическим изучением минеральных солей Казахстана занимаются также и в других научных учреждениях республики.

В Казахском государственном университете имени С. М. Кирова на кафедре неорганической химии Б. А. Беремжановым успешно проводятся исследования по изучению и освоению многочисленных сульфатных озер, расположенных в Алакуль-Балхашской впадине.

Развитие химии природных вод и рассолов шло в основном в направлении изучения главнейших элементов. Микроэлементы стали привлекаться в комплексе гидрохимических исследований сравнительно недавно.

Основные работы в этой области выполнены академиком А. П. Виноградовым, М. Г. Валяшко и другими. Тем не менее многие вопросы, касающиеся геохимии микроэлементов в природных водах, до сих пор не получили в литературе должного освещения.

Лабораторией природных солей были организованы обширные исследования редких и рассеянных элементов в водах и донных отложениях разнообразных водоемов Казахстана. В результате удалось получить значительный материал, расширяющий наши знания о поведении редких щелочных элементов, бора, галогенов

и некоторых тяжелых металлов в гидросфере и осадках современных водоемов.

Установлено, что содержание бора в поверхностных водах зависит от их минерализации и химического состава, типа водно-солевого питания. Наиболее интенсивно бор накапливается в водах содового типа. По относительному содержанию бора они богаче морской воды. Выяснена также роль источника привноса бора в водоемы. Так, повышенными концентрациями этого элемента характеризуются озера речного соленакопления и водоемы, питающиеся за счет сравнительно богатых бором подземных вод (Р. Е. Жаймина).

Обширный материал по распространению фтора, брома и йода в пресных, солоноватых и соленых водах ряда районов Казахстана дал возможность выявить источники брома и установить некоторые особенности миграции галогенов в озерах (З. А. Базилевич).

Впервые было изучено распространение меди, цинка, кобальта, никеля в озерах и реках Казахстана (Р. И. Идрисова). Эти микроэлементы, так же как и многие другие, в последнее время привлекают пристальное внимание исследователей. Однако сведения о их содержании ограничиваются в основном данными по подземным водам и рекам.

В результате исследований было установлено, что в отличие от таких микроэлементов, как фтор, йод, бор, литий и другие, нахождение в водах элементов семейства железа не связано с минерализацией. Показано также влияние химического состава на миграцию меди и цинка.

В последние годы большое внимание уделяется изучению химических элементов в осадочном процессе. Эти исследования представляют большой интерес в связи с разработкой научных основ поисков полезных ископаемых, а также для выяснения условий формирования подземных вод. В течение ряда лет лабораторией изучалось влияние физико-химических особенностей водоемов и характера осадков на накопление в них микроэлементов. В результате были выявлены общие закономерности распределения щелочных и тяжелых металлов, галогенов и бора в процессе осадконакопления в континентальных бассейнах.

Таковы основные итоги развития неорганической химии в Казахстане за 50 лет Советской власти. Сейчас ученые-химики работают над решением большой задачи — поставить на службу народу, строящему материально-техническую базу коммунизма в нашей стране, выявленные в республике ресурсы химического сырья и наметить пути его рациональной переработки.