ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

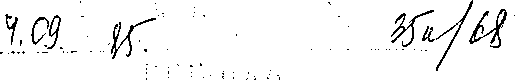
На правах рукописи

ПИЧУГИНА Татьяна Георгиевна

: УДК 631.85:661.62

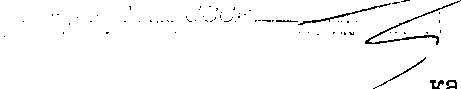
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОГИДРОЛИЗА УЛЬТРАФОСФАТОВ  
НАТРИЯ И КАЛИЯ И СИНТЕЗ СОЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ"

1. 01 - неорганическая химия

Научные руководители:

старший научный сотрудник,

/

...-.кандидат химических наук С.И.КАЛМЫКОВ

■старший научный сотрудник, кандидат химических наук Н.П.ШЕВЧЕНКО

Алма-Ата - 1985

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение \* 3

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
   1. Краткая характеристика конденсированных фосфатов.

Области их применения 6

* 1. Синтез конденсированных фосфатов. . 10

1.3\* Структура и свойства ультрафосфатов 17

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Характеристика исходных материалов 22

1. 2. Методика проведения опытов и анализов 22
2. СИНТЕЗ УЛЬТРАФОСФАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ 28
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОВИДНЫХ УЛЬТРАФОСФАТОВ

НАТРИЯ, КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ ...... 43

1. ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ УЛЬТРАФООФАТОВ КАЛИЯ И

НАТРИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ. ..... .”. 56

* 1. Термогидролиз ультрафосфатов калия 56
  2. Термогидролиз ультрафосфатов натрия 79

1. ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ УЛЬТРАФОСФАТОВ НАТРИЯ И

КАЛИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ '

* 1. Термогидролиз ультрафосфатов натрия в присутствии

NaOH 97

* 1. Исследование взаимодействия ультрафосфатов натрия и

калия с аммиаком II7

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОГИДРОЛИЗА УЛЬТРАФОСФАТОВ

КАЛИЯ В АППАРАТЕ ТИПА КИПЯЩЕГО СЛОЯ . . . .". .... 133

1. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ

ТРИПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ ИА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ФОСФОРА. ПРОГНОЗНАЯ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДА. . . . 146

Выводы 151

Список литературы 154

ВЫВОДЫ

I» Исследован процесс получения чистых солей натрия и калия на основе элементарного фосфора, состоящий из стадий образования ультрафосфатов и их термогидролиза в атмосфере водяных паров.

1. Изучено строение стекловидных ультрафосфатов натрия и ка­лия и показано, что они представляют собой не смесь полимергомо­логов, а являются индивидуальными веществами, характеризующимися регулярным чередованием структурных единиц: через равное коли­чество срединных групп следует точка разветвления (в случае ульт­рафосфата натрия - триметафосфатное кольцо, так как третичный тетраэдр содержится в цикле), т.е. средняя степень полимеризации полифосфатных участков между двумя точками разветвления в преде­лах одного состава - постоянная величина. Она не зависит от при­роды катиона и определяется, в основном, молярным отношением Ме0(Ме20):Р205.
2. Установлено, что под действием водяных паров ультрафосфа­ты натрия и калия расщепляются с выделением фосфатных составляю­щих, ранее скрепленных в структуре точками разветвления. Дальней­шее протекание процесса,а также конечный состав образующихся фос­фатов определяется природой катиона, температурой, давлением во­дяных паров в зоне реакции и кислотностью (или щелочностью) сре­ды.
3. Определено, что деструкция ультрафосфатов натрия и калия по точкам разветвления описывается уравнением реакции первого по­рядка. Рассчитаны константы скорости расщепления ультрафосфатов Na и К. Показано, что в статических условиях процесс вначале идет в кинетической области,а по мере накопления продуктов реак­ции переходит в диффузионную.В динамических условиях величина ки­нетического параметра определяется размером гранул ультрафосфата.
4. Установлен механизм термогидролиза ультрафосфатов натрия и калия и его особенности в зависимости от катиона. Для ультра­фосфата натрия процесс термогидролиза при 300°С и Рн 0= 23,8 -

о ^

149,0 мм рт.ст. и при 400 0 независимо от парциального давления

водяных паров заканчивается образованием продукта моносостава -

триметафосфатом. Термогидролиз ультрафосфатов калия независимо от

температуры и давления водяных паров заканчивается образованием

смеси полимергомологов, степень конденсации которых с повышением

Рн 0 и уменьшением температуры снижается,

2

1. Проведена термодинамическая оценка реакций термогидролиза ультрафосфата натрия в щелочной среде и показана возможность обра­зования триполифосфата натрия и двойных натрий-калиевых триполи- фосфатов,

0 привлечением метода планирования эксперимента найдены ус­ловия синтеза триполифосфата, основного компонента синтетических моющих средств,

1. Исследован термогидролиз ультрафосфатов натрия и калия в присутствии аммиака. Показано, что он представляет собой двухсту­пенчатый процесс, первая стадия которого - расщепление точек раз­ветвления и образование реакционных центров в виде Р-ОН-групп, вторая - нейтрализация их аммиаком. Содержание активных центров, способных к фиксации кн^, определяется типом поперечных связей

в структуре ультрафосфата, их количеством, а также глубиной гидро­литической деградации ультрафосфата,

1. Установлено, что в продуктах гидропиролиза ультрафосфатов в водоаммиачной атмосфере азот находится как в аммонийной, так и амидной формах, образующихся за счет циклических фосфатов. Для ультрафосфата натрия количество щ -групп определяется содержа­нием триметафосфатных колец, содержащихся в его структуре, а для

калия - содержанием циклов, образующихся при гидролизе длинноце­почечных фосфатов.

1. Термогидролиз ультрафосфатов калия в присутствии аммиака позволил получить соли, соотношение N:P:K в которых определя­ется составом исходного ультрафосфата, парциальным давлением HgO и KHj, температурой и длительностью реакции. Изучена кинетика данного процесса в аппарате с псевдоожиженным слоем. Показана возможность получения продуктов с хорошими физическими свойства­ми как в виде аммонизированного ультрафосфата калия, так и на его основе - азотнокалийных фосфатов. Агрохимические испытания таких продуктов в качестве источника фосфорного питания на куль­туре сахарной свеклы показали их высокую эффективность как удоб­рения.
2. Установлена возможность переработки элементарного фосфо­ра на фосфаты натрия и калия заданного состава, минуя стадии по­лучения фосфорной кислоты и ее передела. Разработаны способы по­лучения натриевого, двойного натрий-калиевого триполифосфатов, триметафосфата натрия и высококонцентрированного NPK удобрения пролонгированного действия.

Прогнозная технико-экономическая оценка разработанных спосо­бов показала, что при реализации их в промышленности может быть получен значительный экономический эффект.