

УДК 631.8 : 631.816

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В СССР**

А. А. Ионасс, Л. В. Владимиров и С. Я. Шпунт

Прогресс химии и технологии продуктов основной химической промышленности за последние полвека во всех высокоразвитых странах стимулируется быстрым развитием химизации сельского хозяйства и непрерывным ростом потребностей многих других отраслей народного хозяйства. Большой количественный рост производства и применения минеральных удобрений (за 50 лет в 5 раз) вызвал качественные изменения в методах технологии их изготовления, значительно расширил ассортимент удобрений и сырьевую базу промышленности, вызвал значительное усиление теоретических и поисковых работ. Большой вклад в развитие химии и технологии минеральных удобрений, кислот и солей сделан Научным институтом по удобрениям и инсектофунгицидам, созданным вскоре после Октябрьской революции по инициативе Я. В. Самойлова, Э. В. Брицке и Д. Н. Прянишникова. В этом институте выполнены основополагающие исследования, обеспечившие создание в СССР крупной туковой промышленности, ее сырьевой базы и определение потребностей, эффективности и условий применения удобрений в сельском хозяйстве. Большие плодотворные исследования были проведены институтом в области химии и технологии серной, азотной, фосфорной и фтористоводородной кислот, инсектофунгицидов и гербицидов.

Одним из основных научных руководителей этого большого коллектива химиков, инженеров и других специалистов на протяжении более 40 лет, создавшим школу, является Семен Исаакович Вольфкович, семидесятилетие которого исполняется 23 октября 1966 г.

Обширные исследования, проторившие новые пути производства фосфорных удобрений, а также ряда передовых процессов получения калийных, азотных, борных и комплексных удобрений, проведены С. И. Вольфковичем, его сотрудниками и учениками. Значительные работы проведены им по химии и технологии соединений фтора, серы, селена, редких земель и некоторых органических соединений.

Наибольшее значение имеют работы Вольфковича с сотрудниками в области химии и технологии фосфора и его соединений. Начав с исследования процесса восстановления фосфора из отечественных фосфатов в электропечи, послужившего началом дальнейших многолетних работ инженеров-проектировщиков и производственников, он перешел затем к изучению и разработке других термических процессов переработки фосфатов путем взаимодействия с щелочными солями и обработки водяным паром. Большой и детальный цикл исследований был посвящен разработке процессов переработки фосфатов взаимодействием их с серной, азотной и соляной кислотами.

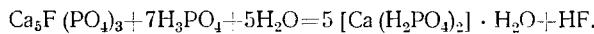
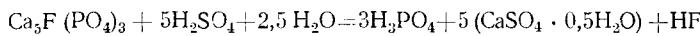
Большое значение в развитии и прогрессе этих процессов имели физико-химические исследования равновесных систем и кинетики реакций разложения природных фосфатов, особенно связанных с разработкой

методов производства удобрений из отечественного сырья и его комплексного использования.

Большая часть разведанных до 1927 г. в СССР фосфатных месторождений отличалась более низким качеством по сравнению с северо-африканскими, американскими и островными фосфоритами. В первые годы индустриализации нашего народного хозяйства советские суперфосфатные заводы столкнулись с рядом трудностей при переработке бедных отечественных фосфоритов, а с 1930 г. — при переходе на новый в мировой практике вид сырья — хибинский апатитовый концентрат.

Крупнейшее и уникальное по составу и свойствам месторождение хибинских апатитов и нефелиновых руд существенно отличается от применявшимся до того времени африканских и американских фосфатов. Это отличие потребовало углубленного изучения структуры апатита и процессов его переработки.

Вольфовичем совместно с Берлинским¹⁻¹⁰ и другими сотрудниками была изучена кинетика разложения фторапатита и других сопутствующих ему минералов, в результате чего было принято решение об обогащении руды и установлены оптимальные условия переработки апатитового концентрата на суперфосфат. Этот процесс выражается в основном двумя стадиями реакции:



Первая стадия процесса протекает в реакторе и заканчивается в камере при большом избытке серной кислоты против стехиометрической нормы, рассчитанной на получение $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и осуществляется в поверхностном слое частиц исходного фосфата. В этой стадии сульфат кальция выпадает в виде полугидрата. Вторая стадия начинается в камере при температуре, превышающей 110° ; в этих условиях полугидрат превращается в безводный ангидрит.

Исследования в лаборатории и на действующих заводах позволили, вопреки отрицательным заключениям ряда зарубежных специалистов, установить не только возможность, но и преимущества переработки апатитового концентрата и внедрить разработанный технологический режим производства суперфосфата на всех советских и некоторых иностранных предприятиях.

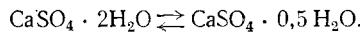
Развитие туковой промышленности СССР настоятельно потребовало углубленного исследования сырья, разработки новых технологических процессов его переработки. Уже в 1927—1928 гг. в НИУИФ была поставлена задача получить концентрированные удобрения и разработан новый метод кислотной переработки фосфатов. Вольфовичем, Камзолкиным и другими¹¹⁻¹³ был изучен процесс комплексной переработки фосфатов для получения концентрированных удобрений: фосфатов аммония, двойного и обогащенного суперфосфата с одновременным получением и азотных удобрений. Сущность предложенного способа состояла в разложении фосфата смесями серной кислоты и сульфата аммония, чем достигается экономия серной кислоты и большая чистота фосфорной кислоты, полученной из бедных, загрязненных окислами железа и алюминия, фосфоритов. Полученный «фосфогипс» разлагается аммиаком и углекислотой или карбонатом аммония, образуя сульфат аммония и карбонат кальция. Сульфат аммония возвращается в процессе экстракции фосфорной кислоты, которая усредняется аммиаком или используется для разложения природного фосфата. Экстракция фосфорной кислоты и усреднение ее аммиаком детально изучены в НИУИФ и реализованы в

промышленности; получение сульфата аммония из фосфогипса проверено в опытно-заводских условиях.

Цикл исследований, проведенный Белопольским, Таперовой, Шпунт и другими¹⁴⁻¹⁶, был посвящен изучению кинетики разложения, растворимости кристаллогидратов сульфата кальция и его фазовым превращениям в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, являющейся основой для производства фосфорной кислоты и суперфосфата. Исследования показали, что в пределах изученной системы образуется $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, и $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является основной частью фосфогипса, получаемого при производстве фосфорной кислоты, и представляет собой метастабильную часть системы с очень большим скрытым периодом превращения, поэтому он устойчив в пределах производственного цикла.

Исследование растворимости кристаллогидратов сульфатов кальция в водных растворах H_3PO_4 проводили при температурах 25 и 80°. Было показано, что ангидрит является наименее растворимой и, следовательно, единственной стабильной твердой фазой при 80°.

Относительная стабильность гипса и полугидрата изменяется в зависимости от концентрации фосфорной кислоты. При концентрации ниже 33% P_2O_5 дигидрат имеет меньшую растворимость, и следовательно, более устойчив, чем полугидрат. Обратная картина наблюдается при концентрациях выше 33% P_2O_5 . Пересечение кривых растворимости гипса и полугидрата имеет место при 80° и при концентрации в растворе P_2O_5 , равной 33%. Эти условия соответствуют точке превращения:



Система $\text{CaSO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ была изучена при 25° при концентрации фосфорной кислоты от 0 до 63% P_2O_5 . Было показано, что первой выпадающей твердой фазой при всех концентрациях фосфорной кислоты при 25 и 80° является полугидрат, который при низких концентрациях (9—20% P_2O_5) быстро оводняется до гипса. Исследование растворимости кристаллогидратов сульфата кальция при 25° показало, что имеются две точки пересечения кривых растворимости: при 25° и содержании в растворе 33,7% P_2O_5 . При этой концентрации стабильной твердой фазой является гипс; выше 33,25% стабилен ангидрит. При концентрации 49% P_2O_5 кривая растворимости гипса пересекает кривую полугидрата.

В этих условиях равновесия гипс и полугидрат метастабильны и переходят в ангидрит.

Таким образом, превращения сульфата кальция в фосфорной кислоте при 25° происходят по следующей схеме:

Ниже 33,75% P_2O_5 в растворе	Между 33,75 и 49,0% P_2O_5 в растворе	Выше 49% P_2O_5 в растворе
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ \downarrow CaSO_4 \downarrow $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \downarrow CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \downarrow $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ \downarrow CaSO_4

Проведенные исследования показали, что при 80° единственной стабильной твердой фазой является ангидрит. При 25° стабильными твердыми фазами являются: ангидрит при концентрации выше 33,75% и гипс при концентрации ниже 33,75%. Полугидрат метастабилен при всех концентрациях фосфорной кислоты. При этом в растворах с концентрацией

от 33,75% P_2O_5 до 45% P_2O_5 гипс относительно стабильнее полугидрата, выше 49% P_2O_5 — наоборот. В этих работах была также исследована кинетика превращения различных кристаллогидратов сульфата кальция, что позволило построить полтермическую диаграмму изохрон — скрытых периодов превращения, на основе которой было предложено получение концентрированной фосфорной кислоты с выделением сульфата кальция в виде ангидрита.

Важнейшим химико-технологическим узлом производства фосфорной кислоты является образование и выделение сульфата кальция. Форма, размеры и однородность образующихся сульфатов кальция, наличие примесей в кислоте оказывают решающее влияние на процесс его отделения от фосфорной кислоты, которое осуществляется при помощи фильтров различной конструкции и декантаторов; примеси также влияют на условия и степень отмывки осадка, а следовательно, и на коэффициент извлечения фосфорной кислоты.

Пока физико-химический анализ не осветил детальную картину кристаллизации различных форм и модификаций сульфата кальция в производстве фосфорной кислоты путем ее экстракции из фосфоритов серной кислотой, в производстве было весьма трудно обеспечить, процесс получения крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов фосфогипса.

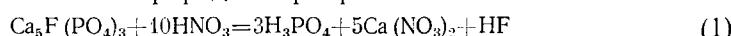
На основе проведенных физико-химических исследований Вольфковичем, Воскресенским и другими¹⁷⁻²⁰ были проведены технологические исследования кристаллообразования фосфогипса, в которых были найдены условия образования хорошо выкристаллизованных, а тем самым и хорошо фильтрующихся осадков $CaSO_4$, что позволило разработать высокоэффективную технологическую схему.

На основе полученных в этих работах данных были спроектированы и построены работающие в настоящее время заводы по производству фосфорной кислоты методом сернокислотного разложения (Воскресенский, Винницкий, Волховский, Красноуральский и другие заводы).

Учитывая мощное развитие промышленного синтеза NH_3 и HNO_3 , Вольфкович еще в тридцатых годах приступил к разработке процессов азотнокислотного разложения фосфатов. Преимущество этих процессов заключается в комплексном использовании реагирующих масс фосфата и азотной кислоты с одновременным использованием энергии реакции для разложения фосфата. В то время, как при производстве фосфорной кислоты и концентрированных удобрений методом сернокислотного разложения образуется отход — фосфогипс, а при разложении соляной — хлористый кальций, создающие большие затруднения для заводов, при переработке фосфатов азотной кислотой отходов не образуется.

В работах Вольфковича, Логиновой, Белопольского²¹⁻²⁶ освещены физико-химические и химико-технологические условия переработки природных фосфатов азотной кислотой с комплексным использованием сырья: фосфора, фтора, редких земель.

Вольфкович вместе с сотрудниками в течение нескольких лет изучал химизм и различные варианты процесса на разных видах отечественного сырья, в результате чего были предложены оригинальные технологические схемы. В основе всех схем лежит реакция разложения фторапатита — главного компонента природных фосфатов:



При переработке природных фосфатов в раствор, кроме азотной, фосфорной и фтористоводородной кислоты, переходят окислы железа и алюминия, калия и натрия, кремнекислота, а при переработке хибинского апатита — также лантаниды. Вольфкович предложил перерабатывать

полученный по реакции (1) раствор на концентрированные и комплексные удобрения²⁵.

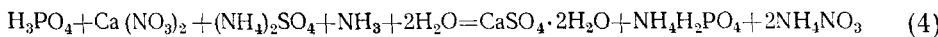
Один из предложенных и разработанных совместно с Логиновой вариантов процесса заключается в охлаждении раствора (вытяжки), в результате чего нитрат кальция выкристаллизовывается и отделяется, что обеспечивает при дальнейшем усреднении раствора аммиаком частичное или полное (в зависимости от температуры охлаждения) получение фосфатов в воднорастворимой форме. Нитрат кальция может быть использован либо переработан обработкой аммиаком и углекислотой на аммиачную селитру, либо путем нагревания разлагается на окись кальция и окислы азота с возвратом их в цикл производства.

Было изучено также выделение из раствора кальция с помощью сульфата аммония.

В результате усреднения раствора аммиаком получается фосфат аммония или смесь его с дикальцийфосфатом по уравнениям:



При введении в раствор сульфата аммония и усреднении его аммиаком реакция протекает по суммарной схеме:



Сульфат кальция (гипс) может быть отделен и обработан углекислотой и аммиаком для получения сульфата аммония, который возвращается в процесс по реакции (4).

Введением в процесс хлорида или сульфата калия получают тройное удобрение нитрофоска, содержащее 52% питательных веществ (N, P₂O₅ и K₂O).

При исследовании процессов азотнокислого разложения фосфатов в работах было уделено большое внимание изучению системы CaO—P₂O₅—N₂O₅—H₂O²⁶ при 25 и 50°.

В табл. 1 приведен цифровой материал, характеризующий составы жидких и твердых фаз в узловых точках изотерм²⁶.

Полученные результаты позволили произвести технологический анализ процесса азотнокислотного разложения фосфатов, определить теоретические нормы реагентов, подсчитать предельные выходы и концентрации промежуточных и конечных продуктов, образующихся при этом процессе.

Предложенная Вольфковичем схема азотнокислотного разложения фосфатов исключает отходы производства, включая стадии ступенчатого усреднения азотнокислотной вытяжки солями натрия, кальция или аммония, при которых в осадок выделяются фтор и редкие земли. Использование последних при сернокислотной переработке фосфатов невозможно.

Разработанные в лабораториях НИУИФ различные процессы азотнокислотной переработки фосфатов были затем освоены в опытном цехе Днепродзержинского азотно-тукового завода. В этих работах участвовали Марголис, Дубовицкий, Глазова и другие^{27, 28}.

В настоящее время в СССР работают два завода по видоизмененным вариантам азотнокислотной переработки фосфатов и проектируются еще два завода. Кроме отмеченных выше преимуществ применения азотной кислоты, благодаря отсутствию отходов и одновременному использованию кислоты в двух направлениях — для разложения фосфатов и в ка-

честве составной части удобрения, эти процессы могут быть использованы для переработки бедных железистых фосфоритов.

ТАБЛИЦА 1

Узловые точки изотерм

Обозна- чение точек (см. ²⁶)	Раствор						Твердые фазы	
	вес. %			моляр на 1000 молей H_2O				
	CaO	P_2O_5	N_2O_5	CaO	P_2O_5	N_2O_5		
Изотерма 25°								
A	5,81	24,20	—	26,7	43,8	—	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4$	
N	19,73	1,18	37,26	151,7	3,6	148,5	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	
M	19,79	следы	37,74	149,8	следы	149,8	$CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$	
P	14,24	18,21	30,36	122,9	62,0	136,0	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	
B	11,03	—	51,89	95,4	—	233,1	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	
C	9,54	—	56,28	89,5	—	274,3	$Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	
D	2,79	—	62,84	26,1	—	304,6	$Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Ca(NO_3)_2$	
Изотерма 50°								
A	5,88	28,85	—	28,9	56,0	—	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4$	
N	23,41	4,80	45,81	289,9	23,4	292,3	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	
M	26,63	0,1	51,27	389,0	0,6	389,0	$CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	
P	20,79	11,12	43,28	269,3	56,4	290,6	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Ca(NO_3)_2$	
D	25,95	—	51,23	265,2	—	374,3	$Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Ca(NO_3)_2$	

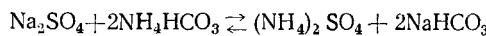
В исследованной области концентраций изотермы характеризуются полями насыщения следующих стабильных фосфатов и нитратов:

	25°	50°
Фосфаты	$CaHPO_4$ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	$CaHPO_4$ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
Нитраты	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	$Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $Ca(NO_3)_2$

Теоретический и технический интерес представляют работы, проведенные под руководством Вольфовича и Белопольского коллективом сотрудников НИУИФ по разложению природного сульфата натрия аммиаком и углекислотой с получением соды и сульфата аммония.

Этот процесс представляет интерес для нашей страны, обладающей крупными запасами природного сульфата (Кара-Богаз-Гол, Аральское море и др.).

Производство соды и сульфата аммония из мирабилита сводится к взаимному обмену между сульфатом натрия и бикарбонатом аммония:



В качестве рациональной физико-химической базы для построения схемы переработки сульфата натрия на соду и сульфат аммония изучены

изотермы^{29–31}; 15; 7; 0; –5; –5,9; –10 и –17° системы Na_2SO_4 — NH_4HCO_3 — H_2O . При изучении соответствующих систем полученные диаграммы применены для практических расчетов. С помощью графического расчета показана возможность разделения сульфатов натрия и сульфата аммония методом вымораживания. Комбинация вымораживания и выпарки позволяет теоретически полностью провести это разделение и достигнуть таким образом 100%-ного использования исходного сульфата натрия (на практике до 95—97%).

Физико-химическое исследование карбонизации водно-аммиачных растворов сульфата натрия, проведенное Белопольским и Урусовым³², позволило вычислить на основе диаграмм равновесия оптимальные нормы реагентов, подтвержденные непосредственными опытами карбонизации водно-аммиачных растворов сульфата натрия. Большой экспериментальный материал дал возможность найти сравнительные коэффициенты, характеризующие ход карбонизации по зонам карбонизационной колонны и подойти к определению тех условий, которые должны быть отражены в конструкции обычных колонн Сольве, чтобы в них успешно осуществить карбонизацию аммиачно-сульфатных растворов. Для оптимизации условий этого процесса Белопольский и Шпунт³³ исследовали парциальные упругости NH_3 , CO_2 и H_2O над аммиачно-сульфатными и аммиачно-хлоридными растворами.

Проведенные полузаводские и заводские опыты карбонизации аммиачно-сульфатных растворов в соответствующих аппаратах³⁴ показали целесообразность применения содовой колонны для карбонизации аммиачно-сульфатных растворов и дали необходимые показатели для проектирования и эксплуатации аппаратуры карбонизации, фильтрования и кальцинации аммиачно-содового производства на базе сульфата натрия.

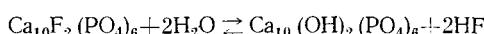
Сравнительные техно-экономические расчеты свидетельствуют о высокой экономической эффективности описанного процесса, являющейся следствием комплексного использования сырья и отсутствия отходов производства. Процесс может быть внедрен для переработки сульфата натрия (мирабилита) месторождения Кара-Богаз и др.

С целью избежать затраты серной кислоты и больших количеств электроэнергии на переработку фосфатов, Вольфович, Постников, Илларионов, Ионасс и Ремен^{35–38} изучили и разработали новый гидротермический процесс переработки природных фосфатов на удобрения и кормовые средства для животноводства. Этот процесс позволяет получать высококонцентрированную минеральную кормовую подкормку, содержащую до 90% полезных веществ, в том числе ~40% P_2O_5 и 50% CaO , необходимых для питания животных. Чтобы иметь представление о процессах, происходящих при гидротермической переработке фосфатов, необходимо было изучить системы CaO — P_2O_5 , CaO — SiO_2 — P_2O_5 . Эти системы были многократно исследованы в работах Франка, Фюльднера³⁹, Тремеля⁴⁰, Барет и Мак Когей⁴¹, в них были установлены основные соединения, образующиеся в соответствующих условиях, и установлены области их существования. Однако в указанных работах система CaO — P_2O_5 — SiO_2 в области малых концентраций кремнезема была изучена недостаточно, а между тем для разработанного Вольфовичем и сотрудниками гидротермического метода переработки природных фосфатов именно эта область имеет большое значение. В связи с этим Евсевьевой, Лужной и другими⁴² было проведено исследование этой системы в области малых концентраций SiO_2 , показавшее, что основной фазой в условиях малой концентрации SiO_2 является $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, характеризующийся очень малой областью стабильности.

До последнего времени не было полной ясности в механизме гидротермического процесса переработки природных фосфатов. Решение этого вопроса имеет не только теоретическое, но и практическое значение для существования процесса в промышленности.

Для установления механизма процесса ⁴³ были определены теплоты образования гидроксилапатита и фторапатита, а также теплота разложения хибинского апатитового концентрата. Теплота образования фторапатита составляет 3269 ккал/моль и гидроксилапатита 3211,9 ккал/моль. Высчитанная на основании этих величин теплота реакции замещения иона фтора гидроокислом при взаимодействии фторапатита и воды составит 44,24 ккал.

На основании полученных и имеющихся в литературе данных ⁴⁴ были подсчитаны значения разности энタルпий и энтропии для гидроксилапатита (ГА), фторапатита (ФА) и паров воды для температур от 1000 до 1800° К, а также значения термодинамических функций и константы равновесия для уравнения:



Эти значения приведены в табл. 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2

Разность энталпий и энтропия гидроксилапатита, фторапатита и водяного пара

T°, K	(H _T ⁰ - H _{298,16} ⁰)			S _T ⁰		
	ГА	ФА	Н ₂ О	ГА	ФА	Н ₂ О
1000	166130	159710	6215	464,4	454,1	55,598
1300	247890	237310	9310	535,8	521,4	58,299
1600	332795	315000	12636	593,0	575,1	60,640
1750	376765	357584	14383	620,5	602,1	60,650
1800	391628	371374	14994	628,8	605,9	61,650

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические функции и константы равновесия реакции *

1/T · 10 ³	T ₁ ⁰ K	ΔH	ΔS	lg K _p	lg K _p ¹	K _p ¹
4	1000	48,166	43,430	-9,4929	-4,7465	0,0000179
0,76863	1300	50,591	40,084	-6,7396	-3,3698	0,000427
0,62500	1600	55,734	37,084	-5,1834	-2,5918	0,00250
0,57143	1750	56,163	34,876	-4,3561	-2,1780	0,00664
0,55560	1800	56,602	34,129	-4,1444	-2,0722	0,00847

$$* K_p^1 = \sqrt{K_p} = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Для температур 1000 и 1300° К использованы данные, приведенные в литературе для более высоких температур, разности энтропий рассчитаны по уравнениям для фторапатита:

$$(H_T - H_{298,12}) = 226,04 T + 14,44 \cdot 10^{-3} T^2 + 48,82 \cdot 10^5 T^{-1} - 85050$$

для гидроксилапатита:

$$H_T - H_{298,16} = 228,52 T + 19,81 \cdot 10^{-3} T^2 + 50,00 \cdot 10^5 T^{-1} - 86670$$

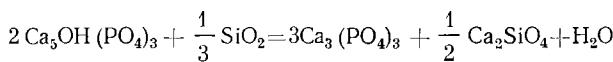
Для водяного пара при 1000, 1300, 1750° К данные о разности энталпий взяты из работы Ваггамана⁴⁵, а при 1600 и 1800° К рассчитаны по уравнению

$$H_T - H_{298.16} = \int_{298.16}^T C_p dT$$

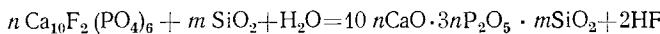
Значения константы K_p и K_1^1 подтверждают, что парциальные давления фтористого водорода, находящегося в равновесии с водяным паром, очень малы. Таким образом, если допустить, что при изоморфном замещении фториона ионом гидроксила происходит образование новой фазы, то реакция должна была бы локализоваться в высокотемпературной зоне (во вращающейся печи вблизи факела). Если бы процесс протекал по указанному механизму превращения фторапатитной фазы в гидроксилапатитную, то при 1375° обесфторивание не происходило бы. Однако лабораторные, а затем и заводские опыты показали, что при этой температуре фтор выделяется, хотя и медленно, следовательно, возможно образование фазы переменного состава — гидроксилфторапатита. Непосредственное определение теплоты разложения подтверждает высказанное предположение. Таким образом, на основании проведенных исследований механизм процесса может быть представлен следующими уравнениями реакции:

- (1) $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}_{10}\text{F}(\text{OH})(\text{PO}_4)_6 + \text{HF}$
- (2) $\text{Ca}_{10}\text{F}(\text{OH})(\text{PO}_4)_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 + \text{HF}$
- (3) $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \rightleftharpoons 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$

Так как апатитовый концентрат содержит небольшое количество кремнезема, к нему добавляют до 2% песка; реакция в присутствии кремнезема протекает следующим образом:



В общей форме процесс гидротермического разложения апатита может быть представлен следующей реакцией:



Этот процесс изучен под руководством Вольфковича в работах Ионасс, Ремен и других на апатитовом концентрате и фосфоритах других месторождений (Кара-Тау, Егорьевское, Волго-Вятское и др.⁴⁶). Выше было указано, что благодаря незначительному содержанию фтора и отсутствию вредных примесей (свинца и мышьяка), получаемый по этому способу продукт — обесфторенный фосфат может быть использован не только как удобрение, но и как минеральная фосфорнокальциевая подкормка для животных.

Процесс гидротермической переработки природных фосфатов был изучен в лабораторных и полузаводских условиях^{47–53}. Были разработаны две технологические схемы применительно к различному фосфатному сырью.

Для природных фосфатов, не содержащих примесей и отличающихся высокими температурами начала деформации и плавления, была разработана технологическая схема, в которой процесс обесфторивания проис-

ходил в твердой фазе. Основным агрегатом в данной технологической схеме является вращающаяся трубчатая печь, для повышения производительности которой был разработан процесс грануляции шихты с применением фосфорной кислоты.

Для природных фосфатов, содержащих примеси и отличающихся низкой температурой деформации и плавления, была разработана технологическая схема, включающая переработку природного фосфата в расплаве. Для плавления были применены циклонные печи, отличающиеся высокой производительностью. Полученные данные были переданы в промышленность. В настоящее время этот процесс осуществлен на Сумском заводе.

Интересные работы Вольфовича, проведенные в Московском университете и в НИУИФ за последнее время, посвящены вопросам химии и технологии дегидратированных фосфатов.

Дегидратированные фосфаты (поли- и метафосфаты) аммония и калия по содержанию питательных элементов являются более концентрированными, чем соли ортофосфорной кислоты, и могут быть использованы в качестве высокоэффективных концентрированных удобрений. Некоторые из этих солей являются полимерами, которые, в зависимости от физико-химических условий, могут быть получены в различных полимерных модификациях, отличающихся составом и свойствами.

В работах Вольфовича, Кубасовой, Черепановой и др.⁵⁴⁻⁵⁶ были исследованы методы получения метафосфата калия взаимодействием полифосфорных кислот с калийными солями и термической дегидратацией кислых солей ортофосфорной кислоты; при этом были изучены строение и физико-химические свойства образующихся продуктов.

На основании лабораторных опытов и термографического исследования процесса дегидратации KH_2PO_4 до $(\text{KPO}_3)_n$, а также промежуточных продуктов, получаемых при разложении хлористого калия ортофосфорной кислотой, была разработана технологическая схема, проверенная затем в полузаводском масштабе. Химическое и рентгенографическое исследования установили влияние небольших добавок некоторых окислов металлов на структуру метафосфата калия. Была установлена зависимость между структурными характеристиками полученных образцов и их растворимостью в воде.

Полифосфаты калия, полученные из полифосфорных кислот, представляют собой смесь фосфатов со степенью конденсации нескольких десятков атомов фосфора в цепи. В отличие от высокомолекулярных полиметафосфатов калия состава $(\text{KPO}_3)_n$, эти продукты обладают повышенной растворимостью в воде, а следовательно, и более полной и быстрой усвоемостью растениями.

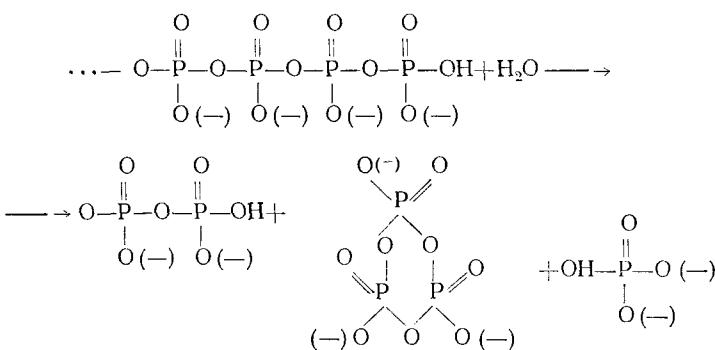
Интересным классом соединений, имеющим практическое значение, являются металлоаммонийфосфаты. Вольфович предложил использовать их в качестве удобрений. Эти соединения содержат три питательных элемента — азот, фосфор и соответствующий металл, и являются концентрированными удобрениями. К ним относятся магний-, медь-, марганец-, и железо-аммонийфосфаты. Они содержат азот в малорастворимой форме. Некоторые из металлоаммонийфосфатов, в частности алюминий- и железо-аммонийфосфат, могут быть использованы в качестве нерастворимых огнезащитных средств — антипиренов. Мысль об использовании металлоаммонийфосфатов в качестве антипиренов принадлежит Вольфовичу с сотрудниками^{57, 58}. В дальнейшем она была развита его сотрудниками и нашла практическое осуществление.

Ряд исследований Вольфовича был посвящен химии и технологии ортофосфатов и полифосфатов аммония. Еще в двадцатых годах была

исследована система $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁹, что позволило получить данные, необходимые для производства аммофоса. Фосфаты аммония имеют большое научное и практическое значение: являясь соединением, содержащим два элемента питания растений, они широко используются в качестве концентрированных и комплексных удобрений. Дегидратированные поли- и метафосфаты отличаются повышенным содержанием питательных элементов и могут быть использованы не только как удобрения, но и в качестве компонентов моющих средств и некоторых пекарных и техно-химических продуктов. Для получения дегидратированных фосфатов можно использовать реакцию непосредственного взаимодействия P_2O_5 и NH_3 , однако исследования, проведенные Брицке и другими, показали, что при этом возможно образование имидо- и амидогрупп.

В работе Кубасовой⁶⁰, выполненной под руководством Вольфовича, изучен процесс образования дегидратированных фосфатов на основе полифосфорных кислот; при этом были изучены физико-химические свойства и строение образующихся соединений. Исследование строения дегидратированных фосфатов было проведено методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии, термографии, хроматографии и др.

Результаты этих работ показали, что все воднорастворимые полифосфаты аммония, полученные при дегидратацииmonoаммонийфосфата до 350°—рентгеноаморфны; повышение температуры дегидратации приводит к образованию труднорастворимых полифосфатов, обладающих наряду со стекловидной, также и кристаллической структурой. Определение межплоскостных расстояний в этих кристаллах дало значения, близкие к параметрам кристаллической решетки натриевой соли Курроля. Образование изотропной воднорастворимой модификации связано с образованием аммонийнофосфатных стекол метафосфатного состава. Для установления характера связи Р—О—Р в воднорастворимых полифосфатах аммония было проведено изучение их гидролитического расщепления. Эти исследования показали, что гидролиз полифосфатов аммония протекает аналогично гидролизу полифосфатов других катионов и заключается в расщеплении Р—О—Р связей на концах длинных цепей и образовании колец trimetaфосфата в постоянном соотношении $(\text{P}_3\text{O}_9)_3 : (\text{PO}_4)_3 = 1 : 1$ по схеме:



При таком механизме гидролиза на каждую тримета- или ортофосфатную группы приходится две группы OH, из которых при pH 8 титруется только одна, вновь образованная OH группа, на конце оставшейся полифосфатной цепочки.

Установленный механизм гидролиза дает представление о цепеобразном линейном строении анионов воднорастворимых полифосфатов аммо-

ния, а также всех цепеобразных полифосфатов со степенью конденсации >5 . Степень дегидратации и среднее число атомов в цепи были установлены анализом концевых функциональных групп методом потенциометрического титрования. ИК спектры полифосфатов аммония показали, что в зависимости от температуры дегидратации уменьшается интенсивность полос, характеризующих связь Р—ОН вследствие протекания конденсационных процессов, сопровождающихся увеличением длины полифосфатных цепочек. На основании экспериментальных данных была составлена технологическая схема процесса получения полифосфатов аммония.

Вольфович и Урусов провели физико-химическое исследование процесса дегидратации ортофосфатов аммония, показав, что получение метаfosфата аммония нагреванием орто-соли возможно в атмосфере аммиака⁶¹. Перспективный интерес представляют также исследования Вольфовича в области получения амидо- и имидофосфорных кислот, некоторые из которых оказались, согласно агрохимическим, вегетационным опытам Соколова, эффективными удобрениями, не связываемыми почвой⁶².

Быстрое развитие производства карбамида и намечающееся производство полифосфорной кислоты открывает перспективу получения высококонцентрированных удобрений типа полифосфатов мочевины, представляющих большой интерес для туковой промышленности. Для разработки процесса их получения Вольфовичем и Чеховскими⁶³ было проведено физико-химическое исследование системы карбамид — полифосфорные кислоты. Это исследование было проведено с применением термического, кристалло-оптического и визуально-полтермического методов анализа. При этом молекулярное отношение H_2O и P_2O_5 в поликислоте составляло 2,67 при концентрации P_2O_5 74,5% и 2,4 при 76% P_2O_5 . Результаты этих исследований показали, что в системе карбамид — полифосфорная кислота при $R=2,67$ образуется химическое соединение карбамид — полифосфорная кислота состава 1:1. Это соединение плавится конгруэнтно при 117,8—118° и образует эвтектику с карбамидом в точке 68° и 64,5 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и перитектику со вторым соединением состава 2:1, плавящимся инконгруэнтно при 46°. Полифосфорная кислота с $R=2,67$ образует твердые растворы с эвтектикой с 15 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. В системе карбамид — полифосфорная кислота с $R=2,462$ также образуется одно химическое соединение молекулярного состава 1:1, плавящееся конгруэнтно при 113°. Это соединение образует с карбамидом эвтектику при 74,8° с 60 мол. % карбамида. В результате взаимодействия карбамида с полифосфорными кислотами при молярном отношении 1:1, были получены продукты, содержащие 16,9—17,1% N и 51,6—52% P_2O_5 , которые могут быть использованы в качестве удобрений.

Вольфович впервые у нас в стране начал изучение и освоение в промышленности процесса электротермического получения фосфора из низкокачественных отечественных фосфоритов^{64, 65}, а также цикл исследований^{66—68} по улавливанию и утилизации фтористых газов процессов переработки природных фосфатов, в результате которых на суперфосфатных заводах Советского Союза ныне производят ряд фтористых и кремнефтористых солей. За последнее время им совместно с сотрудниками НИУИФ и работниками завода разработан процесс получения фтористоводородной кислоты из газов, выделяющихся на фосфатно-туковых заводах. Следует указать на то, что Вольфович был пионером в СССР в производстве плавиковой кислоты и фтористых солей из плавикового шпата. Им с сотрудниками впервые проведены исследования и

разработаны способы получения борной кислоты из борно-силикатных руд (датолитов) и др.⁶⁹⁻⁷¹, которые до того времени нигде не применялись в качестве сырья.

Большая серия лабораторных исследований была им посвящена физико-химическим условиям модифицирования и улучшения физических свойств аммиачной селитры^{72, 73}, а также получению сульфата аммония из гипса⁷⁴ и взаимодействию сернистого газа с аммиаком. Ему также принадлежат работы по химической переработке отечественных калийных солей на бесхлорные удобрения сульфата, фосфата и нитрата калия⁷⁴.

Характерным для всех исследовательских работ Вольфовича является стремление комплексно решать задачи, что позволяет наиболее полно использовать сырье и энергию, а также вовлекать в химические и технологические исследования современный арсенал новой техники и прогрессивные методы физического и физико-химического анализа. В его работах были широко использованы методы термического, рентгенографического, спектроскопического, кристаллооптического, хроматографического, изотопного и многих других методов исследования. Для изучения физических средств воздействия на протекание химических реакций он применял почти все известные передовые методы, особенно высокотемпературные, каталитические процессы в кипящем слое и циклонные реакторы.

Вольфович предложил некоторые способы производства и несколько средств защиты растений и животных от вредителей и болезней, рекомендовал ряд антисептиков для предохранения древесины и некоторых органических материалов от гниения и разрушения. Вольфовичем с сотрудниками синтезирован ряд органических и элементоорганических веществ. К их числу относится синтез органических соединений фосфора взаимодействием фенола⁷⁵ с фосфором, фосфорного ангидрида с фенолятами алюминия⁷⁶, получение фосфатов меламина⁷⁷, поликонденсация карбамида с различными органическими и неорганическими соединениями, радиолиз тетрахлорэтилена и гексахлорбутадиена и другие⁷⁸. Вольфович — автор первой технологической схемы химической фабрики хлористого калия из Соликамских калийных солей⁷⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вольфович, Мин. сырье, 1930, 1113.
2. С. И. Вольфович, сб. 3 л., ГНГИ, ЛЕНХИМСЕКТОР, 1931, стр. 169—182.
3. С. И. Вольфович, Л., Госхимтехиздат, 1932, стр. 33, Труды НИУ, вып. 96.
4. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, Н. Н. Постников и др., Л., Госхимтехиздат, 1932, стр. 64, Труды НИУ, вып. 95.
5. С. И. Вольфович, Труды VI Всес. Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии. Харьков, 1932, т. 2, вып. 1.
6. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин и др., Ж. хим. пром., 8, 1 (1931).
7. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, Удобрение и урожай, 1930, 11.
8. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, Ж. хим. пром., 7, стр. 86 (1930).
9. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, Л. Б. Гриншпан, Удобрение и урожай, 1930, 1, 300; Хибинские апатиты, Сб. 1, Л., Гострест «Апатит», 1930, стр. 139, 203.
10. С. И. Вольфович, Л. В. Владимиров, Труды НИУ, 1928, вып. 55, стр. 73—98.
11. С. И. Вольфович, В. П. Камзолкин, Ж. хим. пром., 5, 474—478 (1928).
12. С. И. Вольфович, В. П. Камзолкин, А. А. Соколовский, Труды НИУ, вып. 64.
13. С. И. Вольфович, В. П. Камзолкин и А. А. Соколовский, Ж. хим. пром., 6, 923 (1929).
14. А. П. Белопольский, А. А. Таперова и др., Ж. хим. пром., 14, 504, 660 (1937).
15. А. П. Белопольский, А. А. Таперова и др., Там же, 12, 3 (1939).
16. А. П. Белопольский, С. Я. Шпунти и др., Там же, 23, 823

17. С. И. Вольфович, С. К. Воскресенский и др., Труды НИУИФ, 1940, вып. 153, стр. 12.
18. С. К. Воскресенский, С. К. Милованова, Ж. хим. пром., 13, 774, 850 (1936).
19. С. К. Воскресенский, Труды НИУИФ, 1940, вып. 153, стр. 43.
20. С. К. Воскресенский, А. А. Ионасс, Там же, стр. 92.
21. С. И. Вольфович, Ж. хим. пром., 14, 726 (1937).
22. С. И. Вольфович, А. И. Логинова, А. М. Поляк, Изв. АН СССР, сер. хим., 1939, 101.
23. С. И. Вольфович, А. И. Логинова, В кн. XX лет работы НИУИФ, Госхимиздат, М., 1939, стр. 46—48.
24. С. И. Вольфович, А. И. Логинова, Усп. химии, 18, 462 (1949).
25. С. И. Вольфович, Усп. химии, 25, 1309 (1956).
26. С. И. Вольфович, А. Б. Белопольский, А. И. Логинова, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 705.
27. С. И. Вольфович, Т. В. Дубовицкий, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 314.
28. Ф. Г. Марголис, Т. В. Глазова, А. И. Свердлова, ЖВХО им. Менделеева, 7, 507 (1962).
29. А. П. Белопольский, ЖПХ, 19, 1181, 1259, 1265 (1946).
30. С. И. Вольфович, А. П. Белопольский, ЖПХ, 4, 177 (1931).
31. А. П. Белопольский, С. Я. Шпунт, Труды НИУИФ, 1940, вып. 144, стр. 7.
32. А. П. Белопольский, В. В. Урусов, Там же, стр. 65.
33. А. П. Белопольский, С. Я. Шпунт, И. М. Палкина, Там же, стр. 125.
34. А. П. Белопольский, А. М. Поляк, Там же, стр. 185.
35. С. И. Вольфович, Н. Н. Постников и др., Исследования по производству удобрений, М., 1957, стр. 49—72.
36. С. И. Вольфович, В. В. Илларионов и др., Труды НИУИФ, вып. 61, 1958, стр. 35.
37. С. И. Вольфович, А. А. Ионасс и другие, В сб. Циклонные энергетические процессы. Металлургиздат, 1963, стр. 84.
38. С. И. Вольфович, Р. Е. Ремен и др., Труды НИУИФ, Госхимиздат, 1959, вып. 163.
39. М. А. Bredig, Н. Н. Гранск, Н. Н. Füldner, Ztschr. Electrochem., 38, 158 (1932).
40. J. Tröpffel, Ztschr. phys. chem., 38, 422 (1932).
41. K. L. Barrete, W. I. McCoughay, Am. Mineralogist, 27, 680 (1942).
42. Н. Н. Евсеева, Н. П. Лужная и другие. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 103.
43. З. Г. Смирнова, В. В. Илларионов, С. И. Вольфович, Ж. неорг. химии, 7, 1779 (1962).
44. E. P. Egan, K. L. Elmore и другие, J. Amer. chem. Soc., 73, 5581 (1951).
45. D. Waggaman, J. Res. Nat. Bur. Stand., 34, № 2 (1945).
46. С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, Р. Е. Ремен, Хим. пром., 203, 1954.
47. С. И. Вольфович, Н. Н. Постников и другие, в кн. Исследования по производству удобрений, М., 1957, стр. 49—72.
48. С. И. Вольфович, В. В. Илларионов и другие, Труды НИУИФ, 1958, вып. 61, стр. 35—38.
49. С. И. Вольфович, А. А. Ионасс и другие, В сб. Циклонные энергетические процессы. Металлургиздат, 1963, стр. 84.
50. С. И. Вольфович, Р. Е. Ремен и другие, Труды НИУИФ, Госхимиздат, 1959, вып. 163, стр. 38.
51. С. И. Вольфович, В. В. Илларионов и другие, Гидротермическая переработка природных фосфатов, Изд. «Химия», М., 1964.
52. С. И. Вольфович и другие, Ж. хим. пром., 1959, 674.
53. С. И. Вольфович и другие, Там же, 1961, 24.
54. С. И. Вольфович, М. В. Лыков и другие, ЖПХ, 38, 1897 (1965).
55. С. И. Вольфович, А. С. Черепанова и другие, ЖПХ, 39, 3 (1961).
56. С. И. Вольфович и другие, ЖПХ, 34, 941 (1959).
57. С. И. Вольфович, Р. Е. Ремен, Исследования по прикладной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 149—174.
58. М. И. Лапина, А. Ю. Кизас и др., ЖПХ, 38, 736 (1965).
59. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин и др., Труды НИУИФ, 1940, вып. 153 стр. 228.
60. Л. В. Кубасова, ЖПХ, 37, 955 (1964).
61. С. И. Вольфович, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 664.
62. С. И. Вольфович, Там же, стр. 666.
63. С. И. Вольфович, А. П. Чеховских, ЖПХ, 39, 250 (1966).
64. С. И. Вольфович и Н. Ф. Престов Мин. сырье, 1926 261.

65. С. И. Вольфович, Н. Е. Пестов, Химстрой, 1929, 188—191.
 66. С. И. Вольфович, П. М. Завелевич, Мин. сырье, 1929, 408—424.
 67. С. И. Вольфович, М. Г. Габриелова, ЖПХ, 25, 345 (1952).
 68. С. И. Вольфович и другие, ЖПХ, 31, 969 (1958).
 69. С. И. Вольфович, Ж. хим. пром., 10, 56 (1933).
 70. С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, ДАН, 43, 264 (1944).
 71. С. И. Вольфович, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 363.
 72. С. И. Вольфович, Т. В. Глазова, ДАН, 41, 346 (1943).
 73. С. И. Вольфович, Т. В. Глазова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 314.
 74. С. И. Вольфович, А. М. Дубовицкий и другие, Ж. хим. пром., 12, 486 (1935).
 75. С. И. Вольфович и другие, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 5.
 76. С. И. Вольфович и другие, Там же, 1960, 1200.
 77. С. И. Вольфович и другие, Там же, 1946, 571.
 78. С. И. Вольфович и другие, ДАН, 157, 127 (1964).
 79. С. И. Вольфович, Сб. Техническая переработка калийных солей, ЛИХТИ, Химсектор, 1931, стр. 14—128.

Н.-И. ин-т удобрений иfungицидов, Москва