

О. Б. Дормешкин, доцент; Н. И. Воробьев, профессор;
Г. Х. Черчес, ст. науч. сотрудник; А. Н. Гаврилюк, аспирант

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

The process of Kingisepp phosphorite decomposition by extraction phosphoric acid in the presence of carbamide is studied. The products are investigated by methods of chemical analysis, X-ray analysis and IR spectroscopy. It is determined that the degree of phosphorite decomposition decreases with the increase of carbamide contents. At drying of the formed suspensions there occurs further phosphorite decomposition, the degree of decomposition also decreasing with the increase of carbamide contents but the process inhibition running more sharply than before drying. The dried carbamide-containing suspensions were discovered to include polyphosphates and ammonia salts which quantity increases at the increase of carbamide contents, with the amount of water-soluble phosphates decreasing and water-insoluble but citric acid-soluble once increasing. The phase composition of the obtained products is determined and the process chemism is proposed.

Введение. Решение задачи продовольственной безопасности страны в значительной степени зависит от устойчивого обеспечения сельхозпроизводителей минеральными удобрениями. Причем по данным ученых-агрохимиков, не менее 70% в общем объеме потребляемых удобрений должны составлять полные комплексные удобрения [1]. Как показал выполненный авторами [2] анализ основных направлений развития производства комплексных удобрений, а также проводимых исследований, одной из основных тенденций является использование в качестве азотсодержащего компонента карбамида, что обусловлено его очевидными преимуществами по сравнению с другими видами азотных удобрений (аммонийной селитры, сульфата аммония и т. д.). Однако большинство технических решений предполагают введение карбамида на стадии гранулирования непосредственно в гранулятор либо барабанный гранулятор-сушилку, что нельзя признать рациональным, так как в этом случае получаемая гранула будет характеризоваться неоднородным составом. Наиболее оптимальным способом, по нашему мнению, является введение карбамида в подвижные фосфорнокислые суспензии на стадии разложения либо аммонизации, что обеспечивает улучшение физико-химических свойств полученных удобрений за счет протекания реакций обменного взаимодействия и образования аддуктов карбамида. Однако имеющиеся литературные данные недостаточны, противоречивы и не могут являться основой для разработки технологического процесса.

Целью исследований, представленных в настоящей работе, явилось изучение влияния карбамида на процесс разложения фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислотой, установление фазового состава промежуточных и конечных продуктов и химизма процесса.

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали кингисеппский

фосфорит с массовой долей общего P_2O_5 26,4% и лимоннорастворимого P_2O_5 5,5% (20,9% от общего); экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) с массовой долей P_2O_5 48,3% (ОАО «Гомельский химический завод»); карбамид гранулированный с массовой долей азота 46,2% (ОАО «Гродно Азот»).

Условия процесса разложения соответствовали оптимальным в поточном методе получения двойного суперфосфата [3]: норма ЭФК, рассчитанная с учетом состава фосфорита, составляла 3 массовых части P_2O_5 ЭФК на 1 массовую часть P_2O_5 фосфорита; массовая доля H_3PO_4 в жидкой фазе, включающей ЭФК, H_2O и $CO(NH_2)_2$, составляла 40% (29% P_2O_5); температура $70 \pm 1^\circ C$. Массовую долю карбамида изменяли в пределах 10–40% от массы жидкой фазы. При этом концентрацию фосфорной кислоты и массу жидкой фазы сохраняли постоянной за счет изменения количества воды.

В результате разложения образуются подвижные суспензии, однако удовлетворительное для последующего количественного анализа разделение твердой и жидкой фаз путем их фильтрации затруднительно, поэтому полученные суспензии переносили в мерную колбу, разбавляли водой до 500 мл, перемешивали и фильтровали через сухой фильтр белая лента, отбрасывая первые порции фильтрата. Осадок промывали водой до pH 5–6 и высушивали при температуре $90-95^\circ C$ до постоянной массы. Данные, полученные при фильтрации суспензий сразу и через неделю после разбавления, отличались незначительно. Это указывает на то, что дальнейшее разложение фосфорита в разбавленной суспензии не происходит. С целью изучения процесса доразложения апатита при сушке образующиеся суспензии параллельно переносили в фарфоровую чашку и высушивали при температуре $90-95^\circ C$.

В высушенных образцах определяли содержание усвояемого и общего P_2O_5 , в водной вытяжке продукта сушки суспензии и фильтрате –

содержание водорастворимого P_2O_5 и карбамида по стандартным методикам [4]. Для определения общего P_2O_5 образцы растворяли в царской водке, усвояемые фосфаты извлекали 2%-ным раствором лимонной кислоты. Для установления присутствия полифосфатов содержание водорастворимых и лимоннорастворимых фосфатов определяли как сразу после извлечения, так и после гидролиза полифосфатов путем нагревания раствора с концентрированной соляной кислотой; содержание полифосфатов оценивали по разности между этими значениями. В лимоннокислой и водной вытяжке продукта сушки суспензии определяли также содержание аммонийного азота. Содержание P_2O_5 и карбамида определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра СФ-26, содержание аммонийного азота определяли хлораминовым методом.

Коэффициенты разложения фосфорита рассчитывали как по количеству водорастворимого и лимоннорастворимого P_2O_5 , т. е. усвояемого P_2O_5 (K_1), так и по разности между общим и лимоннорастворимым P_2O_5 , т. е. по количеству неусвояемого P_2O_5 (K_2):

– после разбавления водой, фильтрации, промывки и сушки осадка

$$K_{1ф} = (P_2O_5_{\text{вод}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}} + P_2O_5_{\text{усв. ос}}) / P_2O_5_{\text{исх}};$$

$$K_{2ф} = 1 - (P_2O_5_{\text{общ. ос}} - P_2O_5_{\text{усв. ос}}) / P_2O_5_{\text{исх}};$$

– после сушки суспензии

$$K_{1с} = (P_2O_5_{\text{усв}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}}) / P_2O_5_{\text{исх}};$$

$$K_{2с} = 1 - (P_2O_5_{\text{общ}} - P_2O_5_{\text{усв}}) / P_2O_5_{\text{исх}},$$

где $P_2O_5_{\text{вод}}$ – содержание водорастворимого P_2O_5 ; $P_2O_5_{\text{ЭФК}}$ – содержание P_2O_5 в навеске ЭФК; $P_2O_5_{\text{усв. ос}}$ и $P_2O_5_{\text{общ. ос}}$ – содержание усвояемого и общего P_2O_5 в высушенном осадке; $P_2O_5_{\text{исх}}$ – содержание P_2O_5 в навеске фосфорита; $P_2O_5_{\text{усв}}$ и $P_2O_5_{\text{общ}}$ – содержание усвояемого и общего P_2O_5 в высушенной суспензии; содержание всех форм P_2O_5 может быть выражено в любых одинаковых единицах.

По результатам анализов продуктов сушки суспензий рассчитывали также количество усвояемых фосфатов, нерастворимых в воде, но растворимых в лимонной кислоте: $P_2O_5_{\text{усв}} - P_2O_5_{\text{вод}}$, что соответствует $P_2O_5_{\text{усв. ос}}$ в случае фильтрации суспензии.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker». Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США). Для установления фазового состава образцов использовали базу данных [5]. Отнесение полос и интерпретацию ИК спектров проводили с использованием справочных данных [6, 7].

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты химического анализа фильтратов и осадков и рассчитанные характеристики процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования процесса разложения фосфорита фосфорной кислотой в присутствии карбамида с последующим разбавлением суспензии водой, фильтрацией, промывкой и сушкой осадка

Показатели процесса	Содержание $CO(NH_2)_2$ в исходной жидкой фазе, %				
	0	10	20	30	40
Содержание P_2O_5 , % от ($P_2O_5_{\text{исх}} + P_2O_5_{\text{ЭФК}}$):					
$P_2O_5_{\text{вод}}$	84,0	82,7	81,6	81,1	81,3
$P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	6,4	6,8	7,1	7,4	7,4
$P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	15,7	17,0	17,7	18,3	18,9
$P_2O_5_{\text{вод}} + P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	90,4	89,5	88,7	88,5	88,7
$P_2O_5_{\text{общ. ос}} - P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	9,3	10,2	10,6	10,9	11,5
$P_2O_5_{\text{вод}} + P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	99,7	99,7	99,3	99,4	100,2
Содержание P_2O_5 , % от $P_2O_5_{\text{исх}}$:					
$P_2O_5_{\text{вод}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}}$	36,6	30,8	26,1	25,7	25,5
$P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	25,1	27,2	28,2	29,6	29,6
$P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	62,3	68,1	70,7	73,2	75,1
$P_2O_5_{\text{общ. ос}} - P_2O_5_{\text{усв. ос}}$	37,2	40,9	42,5	43,6	45,5
$P_2O_5_{\text{вод}} - P_2O_5_{\text{ЭФК}} + P_2O_5_{\text{общ. ос}}$	98,9	98,9	96,8	98,9	100,6
Содержание $CO(NH_2)_2$, % от исходного количества	0	100,3	100,0	100,7	100,0
$K_{1ф}$, %	61,7	58,0	54,3	55,3	55,1
$K_{2ф}$, %	62,8	59,1	57,5	56,4	54,5

Отклонение суммарного количества P_2O_5 , найденного в фильтрате и осадке, от исходного суммарного количества P_2O_5 фосфорита и ЭФК составляет 0,2–0,7%, а от исходного количества P_2O_5 фосфорита 0,6–3,2%; разность значений коэффициентов разложения, рассчитанных по анализу фильтратов ($K_{1ф}$) и осадков ($K_{2ф}$), составляет 0,6–3,2%; количество карбамида, найденное в фильтрате, отличается от исходного не более, чем на 0,7%, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Распределение P_2O_5 фосфорита между различными формами и зависимость $K_{1ф}$ и $K_{2ф}$ от содержания $CO(NH_2)_2$ показано на рис. 1, а, б. При увеличении количества карбамида до 40% доля водорастворимого P_2O_5 уменьшается на 11%, при этом содержание усвояемого P_2O_5 в твердой фазе увеличивается на 4,5%. Увеличение доли неусвояемого P_2O_5 в осадке составляет ~8%. Это приводит к тому, что коэффициент разложения фосфорита фосфорной кислотой при увеличении содержания карбамида до 40% уменьшается в среднем на 7,5%.

Уменьшение коэффициента разложения фосфорита фосфорной кислотой с ростом содержания карбамида вероятно связано с уменьшением активности ионов водорода (a_{H^+}), а также со способностью карбамида к комплексо-

образованию. К факторам, приводящим к уменьшению a_{H^+} , относятся основность карбамида и образование соединений, связывающих присутствующие кислоты, в частности, фосфата карбамида $H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ [8], гексафторсиликатов карбамида $H_2SiF_6 \cdot 2CO(NH_2)_2$ и $H_2SiF_6 \cdot 4CO(NH_2)_2$ [9], а также тройного соединения $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ [10]. Некоторое увеличение количества усвояемого P_2O_5 в твердой фазе с ростом содержания карбамида возможно в результате образования соединений карбамида с дигидрофосфатом кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CO(NH_2)_2$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, при инконгруэнтном растворении которых в твердую фазу переходит гидрофосфат кальция $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [11, 12].

Продукты сушки суспензий, содержащие карбамид, представляют собой смолообразные продукты. Результаты химического анализа продуктов сушки суспензий представлены в табл. 2, 3. Приведенные в табл. 2 значения содержания P_2O_5 соответствуют суммарному количеству орто- и полифосфатов.

По данным химического анализа, в продуктах сушки суспензий (в отличие от исходных суспензий) установлено присутствие полифосфатов. Кроме того, при сушке суспензий часть азота карбамида переходит в аммонийную форму.

Таблица 2

Результаты исследования процесса разложения фосфорита фосфорной кислотой в присутствии карбамида с последующей сушкой суспензии

Показатели процесса	Содержание $CO(NH_2)_2$ в исходной жидкой фазе, %			
	0	10	20	40
Содержание P_2O_5 , % от (P_2O_5 исх + P_2O_5 ЭФК):				
P_2O_5 вод	89,8	79,1	79,4	66,9
P_2O_5 усв	96,9	93,0	93,1	89,7
P_2O_5 общ	101,8	98,9	101,0	98,6
P_2O_5 усв – P_2O_5 вод	7,1	13,9	13,7	22,8
P_2O_5 общ – P_2O_5 усв	4,9	5,9	7,9	8,9
Содержание P_2O_5 , % от P_2O_5 исх:				
P_2O_5 вод – P_2O_5 ЭФК	59,3	16,0	17,3	<0 (89% от P_2O_5 ЭФК)
P_2O_5 усв – P_2O_5 ЭФК	87,3	72,0	72,4	58,7
P_2O_5 общ – P_2O_5 ЭФК	107,0	95,7	103,8	97,4
P_2O_5 усв – P_2O_5 вод	28,0	56,0	55,1	
P_2O_5 общ – P_2O_5 усв	19,7	23,7	31,4	38,7
Содержание азота:				
% от навески:				
$N(NH_2)$		4,2	7,9	11,2
$N(NH_4^+)$		1,0	1,3	4,4
% от исходного количества:				
$N(NH_2)$		82,8	84,5	69,5
$N(NH_4^+)$		20,3	14,1	27,0
Убыль $CO(NH_2)_2$ при сушке, г		0,24	0,43	1,69
$K_{1с}$, %	87,3	72,0	72,4	58,7
$K_{2с}$, %	80,3	76,3	68,6	61,3

Содержание орто- и полифосфатов в продуктах сушки суспензий

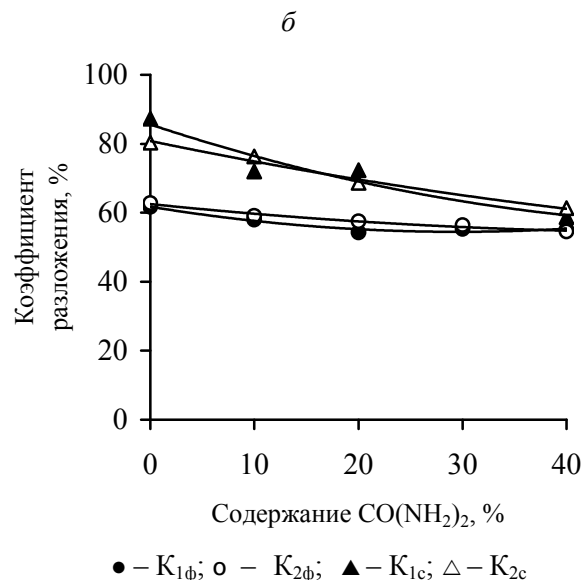
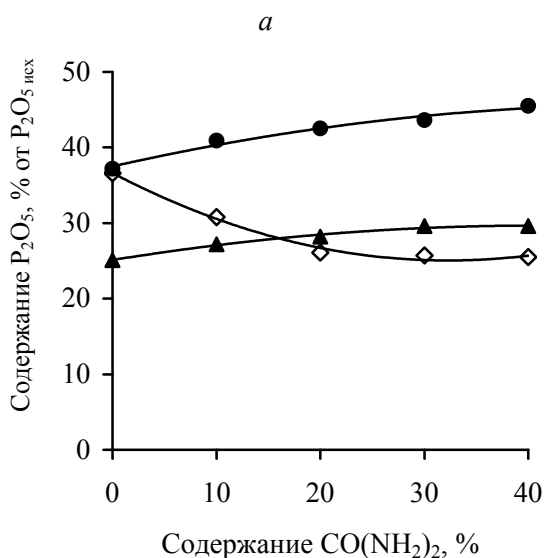
Показатели процесса	Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в исходной жидкой фазе, %							
	0		10		20		40	
	орто	поли	орто	поли	орто	поли	орто	поли
Содержание P_2O_5 , % от навески:								
$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод}}$	40,5	0	31,7	0,4	28,2	1,9	16,2	6,2
$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв}}$	43,3	0,4	37,5	0,3	33,2	1,9	21,2	9,0
Содержание P_2O_5 , % от ($\text{P}_2\text{O}_5_{\text{исх}} + \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$):								
$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод}}$	89,8	0	78,1	1,0	74,3	5,1	48,1	18,8
$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв}}$	96,1	0,8	92,3	0,7	87,9	5,2	62,8	26,9
Содержание P_2O_5 , % от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{исх}}$:								
$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$	59,3	0	12,2	3,8	<0 (99% от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$)		<0 (64% от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$)	
$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$	84,0	3,3	69,2	2,8	51,3	21,1	<0 (84% от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$)	

Количество полифосфатов незначительно в образцах с исходным содержанием карбамида до 10% и несколько увеличивается с ростом содержания карбамида. Абсолютное количество карбамида, превратившегося в соли аммония, так же как и количество аммонийного азота, с ростом содержания карбамида увеличивается. В то же время при исходном содержании карбамида 20–40% найденное количество водорастворимого P_2O_5 в виде ортоформ меньше $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$, а при содержании карбамида 40% суммарное количество водорастворимого P_2O_5 в виде орто- и полиформ и даже количество лимоннорастворимого P_2O_5 в виде ортоформ становится меньше $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$. (В этих случаях содержание $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод}}$ и $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв}}$ рассчитано относительно $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$.) Это указывает на то, что при сушке суспензий, содержащих выше 20% карбамида, происходит переход P_2O_5 ортофосфорной кислоты в водорастворимые полиформы и в лимоннорастворимые формы орто- и полифосфатов. Из водорастворимых соединений, наряду с ортофосфорной кислотой, дигидрофосфатами аммония и кальция, в продуктах сушки суспензий возможно присутствие полифосфорных кислот и полифосфатов аммония, из водонерастворимых – гидрофосфата и полифосфатов кальция и двойных орто- и полифосфатов кальция-аммония. В образце с исходным содержанием карбамида 20% присутствуют только водорастворимые полифосфаты, в образце с исходным содержанием карбамида 40% часть полифосфатов не растворима в воде, но растворима в лимонной кислоте.

Первичное образование полиформ происходит, по-видимому, в результате поликонденсации ортофосфорной кислоты. Дегидратация ортофосфорной кислоты происходит при температу-

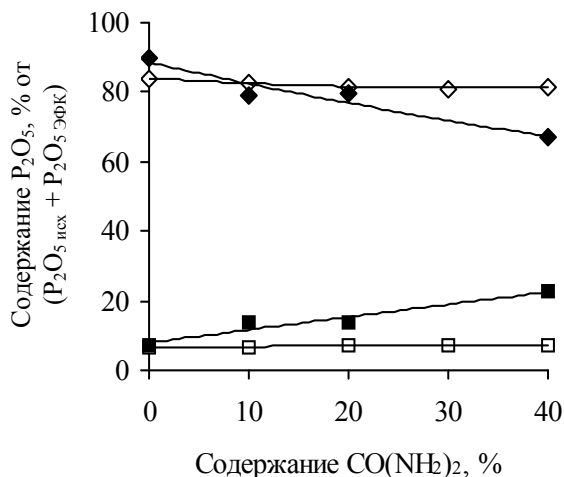
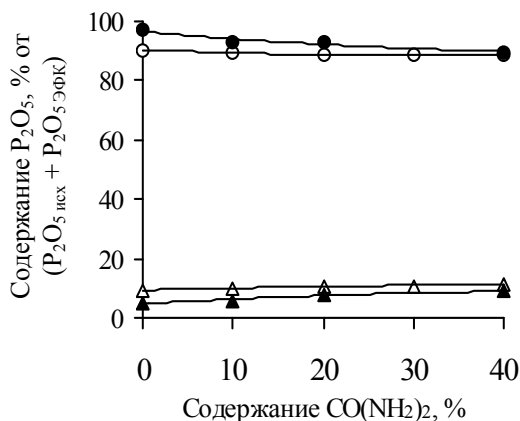
ре выше 115°C [13], однако известно, что в продуктах нагревания фосфата карбамида при температурах ниже температуры его плавления в интервале 80–117°C уже присутствуют полифосфаты [14]. Разложение карбамида с удалением аммиака начинается при его плавлении (132°C), но при нагревании водного раствора карбамида выше температуры 80°C происходит его гидролиз с образованием карбоната аммония [15]. Можно предположить, что гидролиз карбамида протекает в большей степени в присутствии фосфорной кислоты за счет ее дегидратации, что приводит к образованию полифосфорных кислот и их аммонийных солей, которые в свою очередь могут вступать в реакции с присутствующими в суспензии фосфатами кальция.

Для построения графических зависимостей, показывающих распределение P_2O_5 между различными формами в продуктах сушки суспензий, и для сравнения данных до и после сушки, использованы значения содержания различных форм P_2O_5 относительно суммарного количества P_2O_5 фосфорита и ЭФК, поскольку, как указывалось выше, рассчитать значения содержания некоторых форм P_2O_5 относительно $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{исх}}$ при высоких концентрациях карбамида не представляется возможным. Приведенные на рис. 1, в результаты показывают, что при сушке суспензий происходит увеличение содержания усвояемых и уменьшение неусвояемых фосфатов, ведущее к росту K_1 и K_2 соответственно. Кроме того, при сушке карбамидсодержащих суспензий доля водорастворимых фосфатов уменьшается, но увеличивается количество фосфатов, не растворимых в воде, но растворимых в лимонной кислоте, причем с ростом содержания карбамида эта тенденция прогрессирует. Зависимость K_1 и K_2 от содержания карбамида представлена на рис. 1, б.



◇ – P₂O₅ вод; ▲ – P₂O₅ усв. ос; ● – (P₂O₅ общ. ос – P₂O₅ усв. ос)

в



До сушки: ○ – (P₂O₅ вод + P₂O₅ усв. ос); △ – (P₂O₅ общ. ос – P₂O₅ усв. ос); ◇ – P₂O₅ вод; □ P₂O₅ усв. ос;
после сушки: ● – P₂O₅ усв; ▲ – (P₂O₅ общ – P₂O₅ усв); ◆ – P₂O₅ вод; ■ – (P₂O₅ усв – P₂O₅ вод)

Рис. 1. Зависимость показателей процесса разложения фосфорита фосфорной кислотой от содержания карбамида: а – в отфильтрованных суспензиях; б, в – сравнение данных до и после сушки

Из приведенных данных следует, что при сушке суспензий происходит дальнейшее разложение фосфорита, однако при этом степень разложения также уменьшается с ростом содержания карбамида, причем торможение процесса проявляется в большей степени, чем до сушки.

Уменьшение степени разложения фосфорита фосфорной кислотой при сушке суспензий с ростом содержания карбамида также может быть связано с уменьшением a_{H⁺}, но в данном случае это в большей степени обусловлено превращениями карбамида, приводящими к нейтрализации кислот, и образованием нерастворимых в воде соединений.

По данным рентгенофазового анализа, основными кристаллическими фазами, присутст-

вующими в промытых и высушенных осадках, полученных после разбавления и фильтрации суспензий, являются SiO₂ и исходный апатит. На рентгенограммах продуктов сушки суспензий также присутствуют рефлексы SiO₂ и исходного апатита. Кроме того, на рентгенограмме образца, не содержащего карбамид, и образца с исходным содержанием карбамида 10% присутствуют рефлексы Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O высокой интенсивности, а для образцов с содержанием 30 и 40% карбамида – исчезают рефлексы Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O и появляются рефлексы CO(NH₂)₂ и NH₄H₂PO₄.

ИК спектр образца, не содержащего карбамид, практически соответствует ИК спектру Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O (рис. 2).

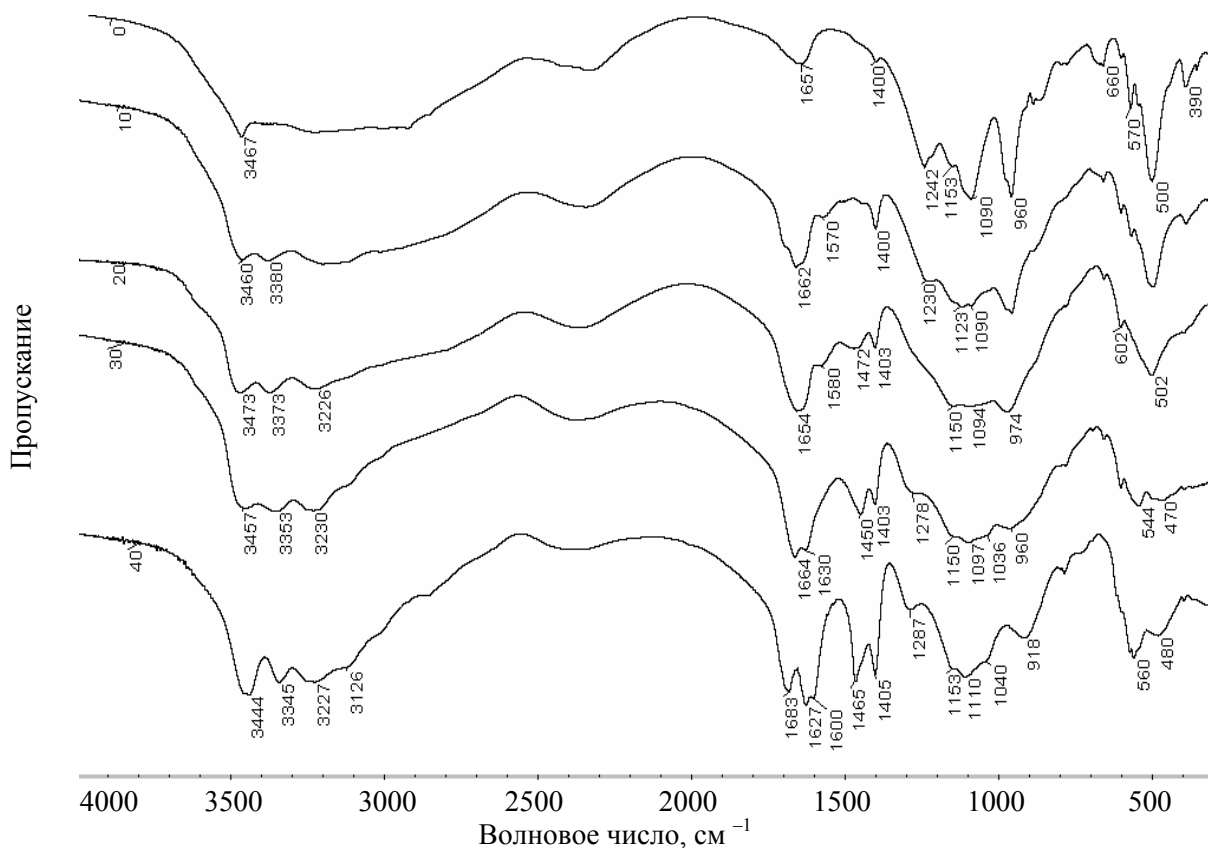


Рис. 2. ИК спектры продуктов сушки суспензий, полученных при фосфорнокислом разложении фосфорита: обозначения ИК спектров соответствуют исходному содержанию карбамида, %

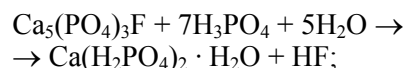
В ИК спектрах карбамидсодержащих образцов появляется полоса при $1400\text{--}1405\text{ см}^{-1}$, характерная для иона аммония. Полосы при 1680 , 1625 , 1600 и 1465 см^{-1} , характерные для карбамида, присутствуют только в ИК спектре образца с исходным содержанием карбамида 40% . Это согласуется с данными рентгенофазового анализа: на рентгенограмме этого образца относительная интенсивность рефлекса, соответствующего характерному межплоскостному расстоянию карбамида, составляет 100% . В ИК спектре образца с исходным содержанием карбамида 20% указанные полосы видоизменяются, смещаются до 1654 , 1580 и 1472 см^{-1} и соответствуют соединению карбамида с дигидрофосфатом кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [7]. По изменениям полос поглощения в этой области можно заключить, что в образцах с исходным содержанием карбамида 10 и 30% присутствует смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ соответственно. Отсутствие на рентгенограммах образцов рефлексов, характерных для данного аддукта, указывает на его присутствие в аморфной фазе.

По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии, присутствие в продуктах сушки суспензий гидрофосфата кальция, полифосфатов аммония и двойных орто- и пиррофосфатов кальция – аммония, в частности $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

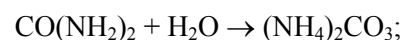
и $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [5, 7, 16], не исключается. Однако, учитывая близость межплоскостных расстояний этих соединений и присутствующих дигидрофосфатов кальция и аммония, апатита и кварца, а также невысокую долю P_2O_5 в виде полиформ, однозначно их идентифицировать в смеси затруднительно. Кроме того, является возможным присутствие этих соединений в аморфном состоянии. Идентификация такой многокомпонентной смеси по ИК спектрам дополнительно осложняется присутствием карбамида.

Заключение. На основании полученных данных можно заключить, что при разложении фосфорита фосфорной кислотой в присутствии карбамида с последующей сушкой образующихся суспензий протекают следующие химические реакции:

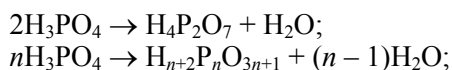
– основной процесс разложения апатита фосфорной кислотой:



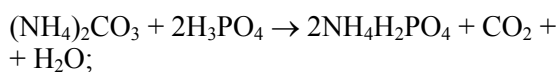
– гидролиз карбамида с образованием карбоната аммония:



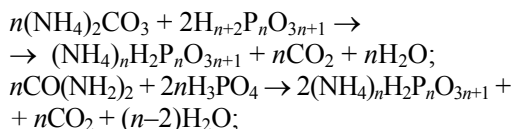
– поликонденсация ортофосфорной кислоты с образованием пиррофосфорной кислоты и возможно других полифосфорных кислот:



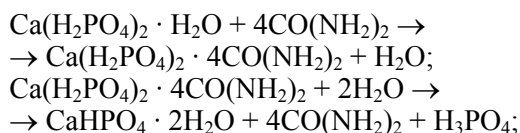
– взаимодействие карбоната аммония с ортофосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата аммония:



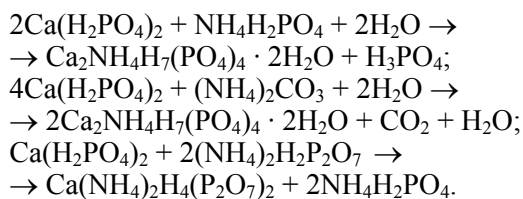
– взаимодействие карбоната аммония с полифосфорными кислотами с образованием соответствующих полифосфатов аммония; не исключается также их образование без предварительного разложения карбамида:



– образование аддукта карбамида с дигидрофосфатом кальция и его гидролиз:



– образование двойных фосфатов кальция – аммония:



Приведенные данные показали, что процесс разложения фосфорита фосфорной кислотой и сушки суспензий в присутствии карбамида, а также образующиеся в результате продукты являются весьма сложными объектами. В зависимости от количества введенного карбамида возможно получение удобрений с различным содержанием водорастворимых, лимоннорастворимых и полимерных фосфатов. Поскольку в присутствии карбамида происходит уменьшение степени разложения природных фосфатов и превращение амидного азота в аммонийный, то с точки зрения технологии получения НРК-удобрений введение карбамида целесообразно осуществлять после стадии разложения фосфорита.

Литература

1. Лапа, В. В. Потребность и перспективы применения минеральных удобрений в Республике Беларусь / В. В. Лапа // Перспективы производства минеральных удобрений в Республи-

ке Беларусь: материалы Респ. науч.-практ. конф., Минск, 29 сент. 2005 г. – Минск: Юнипак, 2005. – С. 5–9.

2. Состояние и перспективы производства фосфорных и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Вестник Белнефтехима. – 2006. – № 10. – С. 46–51.

3. Двойной суперфосфат. Технология и применение / М. А. Шапкин [и др.]. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.

4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]; под общ. ред. М. М. Винник. – М.: Химия, 1975. – 218 с.

5. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.

6. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: Фонд фундам. исслед., 1996. – 372 с.

7. Crystallographic properties of fertilizer compounds / J. R. Lehr [et al.] // Chem. Eng. Bull. – 1967. – № 6. – 166 p.

8. Растворимость в системе мочевины – фосфорная кислота – вода / И. М. Каганский [и др.] // ЖПХ. – 1964. – Т. 37, № 5. – С. 1111–1116.

9. Растворимость карбамида, тиокарбамида и ацетамида в растворах гексафторкремниевой кислоты / Б. А. Беремжанов [и др.] // ЖНХ. – 1987. – Т. 32, № 1. – С. 256–259.

10. Мельников, Л. Ф. Взаимодействие фосфорно- и азотнокислого карбамида с фосфатами магния / Л. Ф. Мельников, М. Н. Набиев; Узб. хим. журн. АН УзССР. – Ташкент, 1976. – 10 с. – Деп. в ВИНТИ 02.04.76, № 996–76.

11. Якубджанова, С. П. Растворимость тетракарбамида монокальцийфосфата в воде / С. П. Якубджанова, М. А. Касимова // Узб. хим. журн. – 1973. – № 6. – С. 18.

12. Якубджанова, С. П. Физико-химические свойства монокальцийфосфата карбамида / С. П. Якубджанова [и др.] // Хим. пром-сть. – 1976. – № 4. – С. 285–286.

13. Лепилина, Р. Г. Термограммы неорганических фосфатных соединений / Р. Г. Лепилина, Н. М. Смирнова. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.

14. Термическое разложение ортофосфата карбамида при температурах ниже температуры его плавления / А. Н. Сарбаев [и др.] // ЖПХ. – 1974. – Т. 47, № 1. – С. 32–35.

15. Кучерявый, В. И. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.

16. Calcium Ammonium Orthophosphates / A. W. Frazier [et al.] // J. Agricult. Food Chem. – 1964. – Vol. 12, № 3. – P. 198–201.