

азота, чтобы их можно было использовать как жидкие азотные удобрения, однако попадание таких растворов в почву может быть полезным при применении их как антифризов.

## В ы в о д ы

1. Визуально-политермическим методом изучена тройная система  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$  от температуры полного замерзания до  $65^\circ$ .

Построена треугольная диаграмма растворимости, определены поля кристаллизации льда, нитрата аммония и двух модификаций нитрата кальция. Обнаружены две невариантные точки в исследованной области диаграммы.

2. Показано, что в качестве антифризов можно использовать растворы, содержащие нитрат кальция и аммиачную селитру, которые могут быть получены, например, путем поглощения известковым молоком окислов азота из отходящих нитрозных газов азотнокислотных производств.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. Г. Бергман, Н. П. Лужная. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. Изд. АН СССР, М. (1951). — [2] Л. Н. Эрайзер, И. М. Каганский, ЗЛ, 1, 119 (1967). — [3] Л. М. Конторович, И. Г. Соловьева, Г. Т. Левченко, Тр. ГИАП, VIII, 243 (1957). — [4] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат, М. (1963). — [5] Ф. М. Шемякин, А. И. Карпов, А. И. Брусенцов. Аналитическая химия, ч. II. Количественный химический анализ. Медгиз, 296 (1960). — [6] Дж. Митчелл и Д. Смит. Акватметрия. ИЛ (1952). — [7] А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эзрохи, Е. И. Ляховская. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем. Госхимиздат, Л., т. IV (1963). — [8] А. Г. Бергман, М. В. Маркина, ЖНХ, XII, 3, 801 (1967). — [9] А. Г. Бергман, Л. В. Великанова, ЖНХ, XI, 10, 2370 (1966). — [10] T. Urbanski, St. Kolodziejczyk. Roczniki ch., 16, 119 (1936).

Поступило в Редакцию  
8 мая 1969 г.

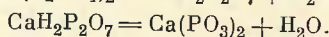
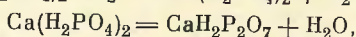
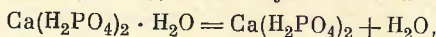
## ОЦЕНКА СОСТАВА И РАСТВОРИМОСТИ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко*

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Знание особенностей процесса дегидратации монокальцийфосфата, являющегося основным компонентом простого и двойного суперфосфата, представляет интерес в связи с перспективами интенсификации сушки суперфосфата. Известно [1], что при дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получается концентрированное удобрение, свойства которого определяются в основном степенью обезвоживания исходного продукта. Исследованию этого процесса посвящено много работ [2-15].

Авторов [2-6] объединяет взгляд о его ступенчатости:



Более глубокое изучение особенностей дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  позволило установить [9-15], что процессу появления метафосфата кальция предшествуют параллельно идущие реакции образования смеси олигофосфатов (низкомолекулярных линейных полифосфатов).

Для оценки возможности использования продуктов термической дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве удобрений весьма существенным является вопрос об их физико-химических свойствах и в первую очередь об их растворимости.

Работы, посвященные этому вопросу, немногочисленны [2, 12, 14, 16]. К тому же совершенно отсутствуют сведения о количественной стороне процессов полимеризации ортофосфатного аниона  $H_2PO_4^-$  при удалении из его состава гидроксильных ионов.

Данная работа является попыткой количественно определить вещественный состав продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  и сопоставить полученные данные с растворимостью дегидратированных фосфатов в воде, растворе Петермана и 2%-м растворе лимонной кислоты.

В работе использовали  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  марки ч. д. а., 2,5—3,0 г которого подвергали дегидратации в интервале температур 110—250° с последующим определением вещественного состава образовавшейся твердой фазы. Методики выполнения эксперимента и определения полифосфатных анионов с помощью Н-катионита и бумажной хроматографии соответствовали описанным ранее [17]. Содержание общего фосфора, водорастворимой, лимоннорастворимой и цитратнорастворимой форм фосфора находили с использованием стандартных методик [18].

### Результаты опытов и их обсуждение

Как следовало ожидать, повышение температуры и продолжительности обезвоживания исходного  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  увеличивало содержание общего фосфора в образовавшейся твердой фазе. При этом уменьшение количества ортофосфата кальция сопровождалось появлением более сложных конденсированных фосфатов общей формулы  $Ca_{\left(\frac{n+2}{2}-m\right)} H_{2m} P_n O_{3n+1}$ , где  $n=2, 3, 4, \dots$ ,  $0 < m < 1$ . Отмечено также присутствие в продуктах дегидратации, полученных при 220° и выше, кольцевых фосфатов, в частности триметафосфата кальция.

Так, согласно данным табл. 1, обезвоживание  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  при 110° в интервале 0,5—5 часов приводило к удалению 0,9 моля кристаллизационной воды и повышению концентрации ортофосфата до 60,1% (при продолжительности сушки 3 и 5 часов появлялись следы пирофосфата кальция).

ТАБЛИЦА 1  
Вещественный состав продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$

Температура (°C)	Длительность сушки (час)	Содержание $P_2O_5$ в виде индивидуальных олигофосфатов (%)						$P_{2O_{общ}}$ (%)	Брутто-состав образца
		орто-	пиро-	триполи-	тетра-поли-	пента-поли-	гекса-поли-		
110	0,5	56,8	—	—	—	—	—	56,8	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2,9H_2O$
	1,0	56,9	—	—	—	—	—	56,9	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2,8H_2O$
	3,0	58,4	$\leq 0,1$	—	—	—	—	58,4	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2,7H_2O$
	5,0	60,1	$< 0,1$	—	—	—	—	60,1	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2,1H_2O$
150	0,5	55,0	2,8	1,1	—	—	—	58,9	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2,4H_2O$
	1,0	52,6	4,8	2,2	—	—	—	59,6	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2,2H_2O$
	3,0	49,2	5,2	2,7	1,4	1,2	—	59,7	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,8H_2O$
	5,0	43,9	8,8	3,4	2,3	1,4	—	59,8	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,7H_2O$
200	0,5	50,1	6,4	1,3	0,7	0,3	1,0	59,8	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,6H_2O$
	1,0	38,6	8,7	6,7	3,0	0,6	1,9	59,5	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,5H_2O$
	3,0	32,8	9,4	10,4	3,4	1,4	2,7	60,1	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,3H_2O$
	5,0	29,7	7,5	4,4	10,0	3,4	2,0	57,0	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,2H_2O$
220	0,5	30,6	12,8	10,3	3,8	1,4	1,3	60,2	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,4H_2O$
	1,0	20,8	18,0	14,4	3,9	1,0	2,4	60,5	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,1H_2O$
250	0,5	19,7	12,2	19,1	5,8	1,9	3,5	62,2	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 1,0H_2O$



Дальнейшее повышение температуры процесса резко усложняло вещественный состав продуктов дегидратации. При 150° образовывались как пирофосфат и триполифосфат (0.5—1.0 часа), так и более сложные линейные полифосфаты: тетра- и пентаполифосфаты кальция (3—5 часов).

Нагрев исходного  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 200° сопровождался образованием полифосфатов со степенью конденсации, равной 6 и выше. Однако вследствие нечеткости особенностей на хроматограмме мест нахождения гексаполифосфата и более сложных полифосфатов осуществить их количественное определение не представилось возможным.

Количественное определение состава продуктов дегидратации, полученных при 220° в течение 3 и 5 часов и при 250° в течение 1, 3 и 5 часов, осуществить оказалось невозможным вследствие неполного растворения навески с Н-катионитом. Продукты дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученные при более высоких температурах, обладали еще меньшей растворимостью.

Следует отметить некоторое расхождение между суммарным содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  в виде индивидуальных олигофосфатов (метод определения — количественная хроматография) и общим содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ , найденным по стандартной методике. Расхождение этих данных (табл. 1) можно объяснить как потерями  $\text{P}_2\text{O}_5$  за счет капиллярности хроматографической бумаги [сушка  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 150°], так и образованием при температурах 200 и 220° высокополимерных фосфатов, практически не поднимающихся со старта хроматограммы и, следовательно, не поддающихся обнаружению примененным в данной работе методом. По-видимому, перспективно для подобных определений использовать способ выделения индивидуальных полифосфатов из их смесей с помощью сефадексов [19].

Как известно [18], оценка качества суперфосфатов с использованием способов определения водо-, лимонно- и цитратнорастворимой форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  является с методической точки зрения условной. Отсутствует также однозначное мнение о природе той или иной формы «растворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ ». Поэтому представило интерес сопоставить данные вещественного состава продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (табл. 1) с результатами определения в них водо-, лимонно- и цитратнорастворимой форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  (табл. 2). \* Согласно данным табл. 2, количество водорастворимой формы

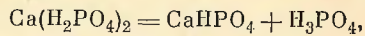
ТАБЛИЦА 2  
Растворимость продуктов дегидратации  
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Температура (°C)	Длительность сушки (час.)	Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ (%)				$\frac{\text{P}_2\text{O}_5_{\text{води}}}{\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ}}} \cdot 100\%$	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв}}}{\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ}}} \cdot 100\%$
		общая	водная	лимонная	цитратная		
110	0.5	56.8	56.4	56.8	—	99.2	99.2
110	1.0	56.9	55.1	56.9	≤0.1	96.8	96.8
110	3.0	58.4	54.6	58.4	≤0.1	93.4	93.4
110	5.0	60.1	54.0	60.1	0.2	92.0	92.2
150	0.5	58.9	57.1	58.9	1.4	97.0	99.2
150	1.0	59.9	58.5	59.9	1.4	97.7	100.0
150	3.0	61.9	57.6	61.9	1.5	93.0	95.5
150	5.0	62.0	57.0	62.0	1.9	92.0	95.0
200	0.5	62.7	56.3	62.7	3.9	89.8	95.9
200	1.0	63.3	57.4	63.3	3.1	90.6	95.6
200	3.0	64.1	54.3	63.0	4.2	84.6	91.1
200	5.0	64.8	54.3	62.2	4.4	83.9	90.5
250	0.5	65.8	27.7	29.8	27.3	42.0	80.5
250	1.0	67.9	24.0	25.0	31.6	35.3	81.8
250	3.0	68.3	24.0	24.4	32.0	35.1	81.8
250	5.0	68.4	22.3	24.0	33.1	32.0	81.0

\* Данный этап работы выполнялся с участием И. А. Золотаревой.

$P_2O_5$ , находящейся в продуктах сушки  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , уменьшается с 56.4 до 54.0% (продолжительность сушки 0.5 и 5 часов соответственно), в то время как содержание ортоформы (табл. 1) увеличивается при этом с 56.8 до 60.1% (температура сушки  $110^\circ$ ).

Казалось бы, что причиной такого явления при длительной сушке может быть так называемая ретроградация монокальцийфосфата:



приводящая к образованию цитратнорастворимой формы  $P_2O_5$ . Однако, как свидетельствуют данные табл. 2, эта форма  $P_2O_5$  в продуктах дегидратации, полученных при  $110^\circ$ , практически не обнаружена. По-видимому, такое явление следует приписать образованию в процессе сушки  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  либо водо- и цитратнерастворимой формы монофосфата кальция, либо цитратнерастворимой формы  $CaHPO_4$ .

Исходя из этого предположения, можно было бы ожидать, что по мере дальнейшего повышения температуры дегидратации разность между количествами ортоформы и водорастворимой формы  $P_2O_5$  будет возрастать. Однако происходит обратное — количество водорастворимой формы  $P_2O_5$ , содержащейся в продуктах дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , полученных, например, при температурах 150 и  $200^\circ$  (вне зависимости от продолжительности сушки), даже превышает содержание в них ортоформы (табл. 1, 2).

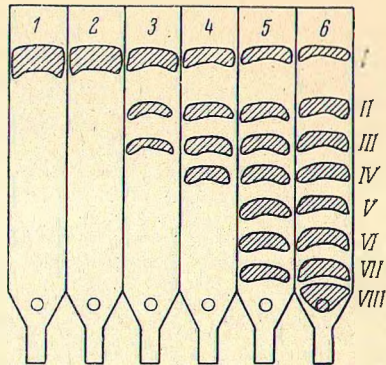
Неоднократно проверенные данные качественного хроматографического исследования водных вытяжек продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  дали объяснение этому явлению. Оказалось, что образовавшиеся олигофосфаты кальция достаточно растворимы в воде (см. рисунок), чем и объясняется в данном случае превышение количества водорастворимой формы  $P_2O_5$  над содержанием ортоформы. Очевидно, что переход полифосфатов в водную вытяжку будет вследствие их гидролитического разложения тем полнее, чем большее содержание кислых олигофосфатов кальция находится в дегидратированном продукте.

Начинаясь при  $220-250^\circ$  образование высокополимерных линейных фосфатов, переходящих в кольцевые метафосфаты, приводит к уменьшению не только водной, но и лимоннорастворимой форм  $P_2O_5$ . Эти конденсированные линейные фосфаты с высокой степенью полимеризации и кольцевой триметафосфат кальция  $Ca_3P_6O_{18}$  неустойчивы в щелочной среде [1], чем, видимо, и объясняется повышенное количество цитратнорастворимой формы  $P_2O_5$  (табл. 2, температура  $250^\circ$ ).

### В ы в о д ы

1. Определен вещественный состав продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  в интервале температур  $110-220^\circ$ .

2. Проведено сопоставление растворимости дегидратированных фосфатов кальция в воде, растворе Петермана и 2%-м растворе лимонной кислоты с их вещественным составом.



Хроматограмма продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (продолжительность обезвоживания 0.5 часа), перемещенных в водную вытяжку.

Температура сушки ( $^\circ C$ ): 1 — 90, 2 — 110, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 220, 6 — 250. Вещественный состав: I — орто-, II — широ-, III — триполи- (при  $250^\circ$  наложение триметафосфата), IV — тетраполи-, V — пентаполи-, VI — гексаполи-, VII — гептаполифосфат; VIII — место нанесения пробы на хроматограмму (старт) и область расположения высокомолекулярных полифосфатов.



3. Установлено, что олигофосфаты кальция, полученные при 150 и 200°, в основном растворимы в воде.

4. Показано, что при температуре дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , равной 200° (продолжительность сушки 0.5—1.0 часа), можно получить концентрированное фосфорное удобрение, содержащее 62—63% общего и 56—57% водорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Д. Ван-Везер. Фосфор и его соединения. ИЛ, т. 1 (1962). — [2] Е. Е. Зуссер, ЖХП, 2, 85 (1959). — [3] В. С. Вызго, М. Т. Сайбова, ДАН УзССР, 3, 28 (1959). — [4] И. С. Рассонская, В. А. Клевке, Я. С. Шенкин, ЖХП, 11, 67 (1961). — [5] S. Ohashi, J. R. W. Wazer, J. Am. Chem. Soc., 81, 830 (1959). — [6] М. Т. Сайбова, Н. А. Парниев, Э. К. Бадалова, М. Н. Набиев, Узб. хим. ж., 4, 58 (1966). — [7] A. Bouille, C. r., 202, 1788 (1963). — [8] C. Morin, Bl. Soc. Chim. France, 5, 1726 (1961). — [9] W. L. Hill, J. B. Hendrick, E. Fox, J. G. Cadu, Ind. Eng. Ch., 39, 1667 (1947). — [10] E. Thilo, H. Grunze, Z. anorg. allg. Ch., 290, 223 (1957). — [11] Араи Ясуо, Нагаи Сентиро, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 70, 8, 1299 (1967). — [12] А. К. Ильясова, Р. А. Гескина, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 16, 63 (1967). — [13] Д. З. Серазетдинов, С. М. Дивненко, А. Д. Кручинина, Ж. К. Шайдарбекова, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 16, 73 (1967). — [14] В. И. Гладушко. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Тбилиси (1968). — [15] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шулман, ЖНХ, 14, 1, 53 (1969). — [16] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шулман. Сб. тр. Белорусского технолог. инст. им. С. М. Кирова, Общая и прикладная химия, 2, 1 (1969). — [17] Л. Н. Щегров и В. В. Печковский, ЖПХ, XLIII, 1, 10 (1970). — [18] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Брункус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», М. (1965). — [19] В. В. Печковский, А. С. Шулман, Л. Н. Щегров, ДАН БССР, 14, 2, 144 (1970).

Поступило в Редакцию  
18 марта 1969 г.

### ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Одним из путей получения высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений является дегидратация двойного суперфосфата. Изучение влияния температуры сушки суперфосфата на содержание в нем водорастворимой и усвояемой форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  проводили в работах [1-5]. Автор работы [1] отмечает, что содержание водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в суперфосфате, высушенном при температурах выше 105°, уменьшается. В противовес этим данным в работах [2-4] показана возможность значительного концентрирования простого и двойного суперфосфата путем его нагревания до 150°. Снижение усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  происходит при температурах выше 220° [3, 6].

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о количественной оценке вещественного состава дегидратированного двойного суперфосфата. Получению таких данных с целью дальнейшего развития представлений о химизме процесса дегидратации двойного суперфосфата и посвящена данная работа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойной суперфосфат получали из апатитового концентрата периодическим способом с добавлением в смеситель 10% хлористого калия\* от веса кислоты при норме 110%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . После 2-суточного вызревания суперфос-

\* Добавление хлористого калия сокращало стадию складского дозревания суперфосфата с 15—20 до 2 суток.