

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 P_2O_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. Вязго, М. Т. Саибова, 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. Саибова, Н. А. Паршиев, 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 (1964). — [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. Э. 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. Шульман, ЖНХ, 14, 1, 53 (1969). — [16] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. 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. Шульман, 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 P_2O_5 проводили в работах [1-3]. Автор работы [1] отмечает, что содержание водорастворимой P_2O_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 P_2O_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% H_3PO_4 . После 2-суточного вызревания суперфос-

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

фат с целью приближения к условиям грануляции увлажняли до 20% и помещали в вагретый до заданной температуры термостат, прогревали массу суперфосфата до данной температуры и выдерживали в течение 0.5 часа.

В полученных образцах определяли содержание общей и водорастворимой P_2O_5 , свободной H_3PO_4 и хлорид-ионов. Общий и водорастворимый фосфор в суперфосфате находили, используя методику [7] с определением P_2O_5 методом дифференциальной фотоколориметрии [8]. Гидролиз полифосфатных анионов, образующихся при дегидратации суперфосфата, проводили кипячением аликвоты водной вытяжки с 25 мл концентрированной HCl. Экстрагирование свободной фосфорной кислоты из суперфосфата проводили ацетоном. Содержание хлорид-ионов определяли меркуриметрически [9].

Метод количественного хроматографического анализа полифосфатных анионов из водной вытяжки соответствовал описанному [ранее [10]]. Определение полифосфатов и общего водорастворимого фосфора проводили из одной и той же водной вытяжки суперфосфата.

Результаты опытов и их обсуждение

Как свидетельствуют экспериментально полученные данные, повышение температуры сушки двойного суперфосфата со 100 до 200° способствует увеличению содержания в частично дегидратированном суперфосфате не только общей, но и водорастворимой форм P_2O_5 (см. таблицу). Дальнейшее повышение температуры дегидратации с 200 до 300° приводит к уменьшению количеств водорастворимой формы P_2O_5 . Отношение $P_2O_{5\text{водн}}/P_2O_{5\text{общ}}$ по мере увеличения температуры сушки снижается и при 300° составляет 77.2%.

Влияние температуры сушки двойного суперфосфата на его состав

Продолжительность сушки 0.5 часа

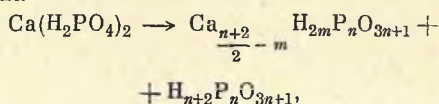
Температура сушки (°C)	$P_2O_{5\text{общ}}$ (%)	$P_2O_{5\text{водн}}$ (%)	Вид полифосфатных анионов				$\frac{P_2O_{5\text{водн}}}{P_2O_{5\text{общ}}} \cdot 100\%$
			$P_2O_7^{4-}$	$P_3O_{10}^{5-}$	$P_4O_{16}^{6-}$	$P_2O_8^{3-}$	
100	53.0	49.0	—	—	—	—	92.5
120	55.0	49.7	1.7	—	—	—	90.4
150	57.5	50.7	40.6	5.2	—	—	88.0
180	59.0	52.4	18.0	5.2	3.1	—	88.8
200	60.3	54.0	18.3	6.0	5.5	~1.0	89.5
250	62.5	50.7	33.8	4.0	—	~1.0	81.2
300	64.0	49.5	23.8	12.7	—	~1.0	77.2

В составе водной вытяжки частично дегидратированного суперфосфата обнаружены низкомолекулярные фосфатные анионы (олигофосфаты). Из этого следует, что образование пиро-, триполи- и тетраполифосфатов не оказывает существенного влияния на содержание в суперфосфате водорастворимой формы (см. таблицу), как это и предполагалось ранее [6]. В данной работе впервые проведена количественная оценка олигофосфатов, присутствующих в водной вытяжке дегидратированного двойного суперфосфата. Показано, что в водную вытяжку частично переходит также и циклический фосфатный анион (по-видимому, $P_3O_9^{3-}$).

Повышение температуры дегидратации суперфосфата свыше 200° приводит к уменьшению содержания в нем водорастворимой формы P_2O_5 . Это безусловно объясняется образованием в дегидратированном суперфосфате труднорастворимых высокомолекулярных фосфатов кальция.

Отмечено, что по мере увеличения температуры дегидратации до 150° содержание в суперфосфате свободной формы P₂O₅ (свободной кислотности) уменьшается с 5 до 0.4% P₂O₅ (см. рисунок). Это можно объяснить продолжением взаимодействия свободной H₃PO₄ с неразложившимися апатитом и хлористым калием. Так, в частности, содержание в суперфосфате хлорид-иона уменьшается в интервале температур 100—180° с 1.4 до 0.8%.

Дальнейшее повышение температуры сушки со 150 до 180° способствует, согласно рисунку, резкому увеличению количества свободной формы P₂O₅ с 0.4 до 3.8%. Наиболее вероятным объяснением этого факта может служить предположение о том, что в интервале температур 150—180° может иметь место побочно протекающие реакции типа

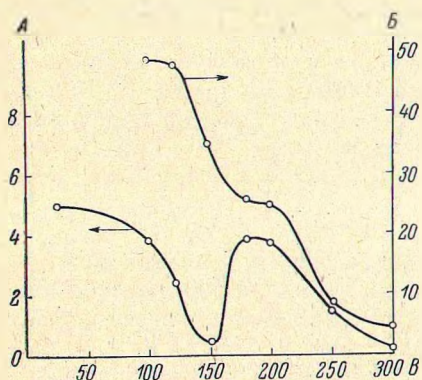


где $m=1 \div 0$, $n=1, 2, \dots$

В пользу такого предположения свидетельствует то, что попытка хроматографически определить состав ацетонной вытяжки дегидратированного при 180—200° двойного суперфосфата привела к обнаружению двух фосфатных анионов (PO₄³⁻ и P₂O₇⁴⁻) и следов более высокомолекулярных неразделившихся фосфатных анионов. Полифосфаты кальция в этих условиях в ацетонную вытяжку не переходят, а образовавшаяся фосфорная кислота безусловно будет дегидратироваться с превращением в смесь полифосфорных кислот [10, 11].

Влияние температуры на содержание в дегидратированном суперфосфате P₂O₅своб и ортофосфатного аниона.

А — содержание свободной P₂O₅ (%),
Б — содержание ортофосфатного аниона (%),
В — температура (°С). Стрелки указывают на ось, к которой относится кривая.



Косвенным подтверждением возможности осуществления подобных превращений Ca(H₂PO₄)₂ (в частности, с образованием двухзамещенного или среднего ортофосфата кальция) является некоторое уменьшение количества ортоформы в суперфосфате, подвергающемся дегидратации в области 180—200° (наличие небольшой «площадки» в интервале температур 180—200°).

Повышение температуры дегидратации суперфосфата с 200 до 300° приводит, согласно рисунку, к уменьшению содержания свободной формы P₂O₅. Это может свидетельствовать о том, что в указанном интервале температур рассмотренная реакция уже не идет, а образовавшаяся ранее свободная форма P₂O₅ либо взаимодействует с остатками апатита и хлористого калия, либо в меньших количествах экстрагируется из суперфосфата ацетоном.

Выводы

1. В результате проведенного исследования определен состав полифосфатных анионов, переходящих в водную вытяжку дегидратированного суперфосфата.

2. Показано и предложено объяснение зависимости изменения содержания свободной фосфорной кислоты в суперфосфате от температуры его сушки.

3. Определены условия получения высококонцентрированного фосфоркалийного суперфосфата, содержащего после сушки при температурах 150—200° 57—60% P₂O₅общ, 51—54% P₂O₅водн, 0.5—3.5% P₂O₅своб, 7.8—8.2% K₂O и 0.5—0.8% хлорид-иона.

- [1] Е. Е. Зуссер, Хим. пром., 2, 85 (1959). — [2] Л. М. Поляк, Е. Д. Дзюба, Л. П. Малышева, Изв. АН БССР, Хим. науки, 1, 73 (1967). — [3] В. И. Гладушко. Автореф. докт. дисс. Киев (1969). — [4] Т. А. Зырина, И. Н. Шокин, Е. Л. Яхонтова, Тр. Московского химико-технолог. инст., 60, 32 (1969). — [5] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко, ЖПХ, XLII, 12, 2820 (1969). — [6] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко. Настоящий сборник, 0000. — [7] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Брудкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат (1965). — [8] Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Л. (1968). — [9] Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», М. (1966). — [10] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, ДАН БССР, 11, 9, 816 (1967). — [11] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко, ЖПХ, XLIII, 5, (1970).

Поступило в Редакцию
8 декабря 1969 г.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ

*В. В. Печковский, М. И. Кузьменков,
А. С. Шульман, С. С. Гусев, Г. Х. Черчес,
Т. И. Баранникова и С. П. Мартынич*

В последнее время фосфаты натрия находят все более широкое применение в различных отраслях техники. В целях контроля и совершенствования их технологии важной и весьма сложной задачей является выделение индивидуальных фосфатов из многокомпонентных смесей, какими обычно являются технические продукты. Эта проблема требует разработки и совершенствования как методов разделения, так и методов анализа структуры выделенных компонентов. В этом плане целесообразно и перспективно совместное использование физических и химических методов исследования.

Ранее была показана возможность выделения индивидуальных фосфатов и исследования их состава методом гель-хроматографии [1, 2]. Совместное использование методов гель-фильтрации и бумажной хроматографии позволяет качественно охарактеризовать состав выделенных продуктов, однако определить их структурные особенности с помощью указанных методов не представляется возможным.

В данной работе для изучения структурных особенностей фосфорсодержащих соединений, полученных путем гель-хроматографического разделения полифосфатов натрия, был привлечен метод инфракрасной спектроскопии.

Гель-хроматографическому разделению подвергали натрийфосфатное стекло,* состоящее из полифосфатов низкой степени полимеризации: пиро-, триполи-, тетра- и пентаполифосфата с примесью высокомолекулярных фосфатов (рис. 1, а). Разделение исследуемого образца на составляющие компоненты осуществлялось при элюировании образца в количестве 0.5 г. в 5 мл воды (со скоростью 17—20 мл/час) через колонну высотой 175 см, диаметром 1.3 см, заполненную сефадексом марки G-15. Фракции элюата объемом 1 мл анализировали хроматографически на бумаге по методике, оубликованной ранее [3].

По данным хроматографического анализа (рис. 1, б), в результате гель-фильтрационного разделения исследуемого образца были получены растворы пирофосфата (фракция VIII), триполифосфата (фракция VI), растворы с преимущественным содержанием тетраполифосфата (фракция IV) и пентаполифосфата (фракция II), а также фракция высокомолекулярных фосфатов, не поднимающихся со старта. Полифосфаты, содержащиеся

* Синтезировано Л. А. Ионовой в НИУИФе.