

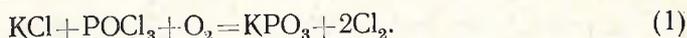
Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. В. ПТАШКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАФОСФАТА КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННОГО СОВМЕСТНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ХЛОРИДОВ ФОСФОРА И КАЛИЯ

Метафосфат калия — высокоэффективное калийно-фосфорное удобрение в настоящее время получают нейтрализацией фосфорной кислоты соединениями калия [1, 2] и совместным окислением фосфора и соединений калия [3—5].

Однако метафосфат калия, синтезированный этими способами, труднорастворим в воде и перевод его в растворимую форму достигается лишь введением ряда модифицирующих добавок.

В связи с развитием исследований по переработке фосфатного сырья и отходов фосфорной промышленности методом хлорирования [6, 7] предложен новый способ получения метафосфата калия [8], заключающийся в совместном окислении хлоридов фосфора и калия в солевом расплаве по реакции



Эта реакция с достаточной полнотой осуществляется путем пропускания паров POCl_3 в смеси с кислородом через расплав хлористого калия при температурах 950—1000 °С и молярном соотношении $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1,2$.

Синтез метафосфата калия таким способом не может не сказываться на его свойствах. В связи с этим целью данной работы явилось изучение свойств метафосфата калия, полученного путем совместного окисления POCl_3 и хлористого калия по реакции (1), в зависимости от условий ее осуществления.

Образцы для исследований были синтезированы на лабораторной установке, описанной в работе [9]. Во всех случаях для охлаждения образцов применяли закалку расплавов на воздухе. При этом необходимо отметить склонность получаемых образцов к стеклованию, в то время как подобное состояние для метафосфата калия не характерно.

В таблице приведены данные по растворимости в воде метафосфата калия, полученного по предложенному методу, в зависимости от температуры. Прежде всего следует отметить необычайно высокую водную растворимость $(\text{KPO}_3)_n$. Другой особенностью исследуемых продуктов является повышенная кислотность их водных растворов, обусловленная, по-видимому, наличием в расплаве растворенного POCl_3 , который гидролизует в водных растворах по уравнению



Повышенная кислотность водных растворов ускоряет процесс растворения метафосфата калия и может быть одной из причин, обуславливающих его высокую растворимость в воде. Для выяснения влияния

Зависимость растворимости метафосфата калия от температуры синтеза

t, °C	Содержание в расплаве, %			рН 1-процентного водного раствора
	общ. P ₂ O ₅	водораств. P ₂ O ₅	$\frac{\text{водораств. P}_2\text{O}_5}{\text{общ.}}$	
1000	38,25	37,0	96,8	3,3
900	30,0	28,5	95,0	3,5
800	20,7	18,8	91,0	4,0

POCl₃ на растворимость метафосфата калия были поставлены специальные опыты: к измельченному метафосфату калия добавляли определенное количество POCl₃ (4,5 вес. %), перемешивали и определяли растворимость метафосфата калия в воде. Оказалось, что содержание водорастворимой формы P₂O₅ в этих образцах составляло 30—40% от общего содержания P₂O₅. В образцах же, полученных по описываемому нами методу, содержание водорастворимой формы достигает 91—97% (таблица). Следовательно, наличие POCl₃ в образцах метафосфата, синтезированного по реакции (1), ускоряет процесс растворения, но не является единственной причиной его повышения. Этот факт, а также склонность (KPO₃)_n к стеклованию свидетельствуют о существенном влиянии растворенного в расплаве POCl₃ на структуру метафосфата калия. В связи с этим представляло интерес проследить за изменением свойств и структуры метафосфата калия в зависимости от содержания POCl₃. Для уменьшения содержания растворенного POCl₃ в расплаве последний дополнительно окисляли кислородом. С этой целью расплав после прекращения подачи POCl₃ продували воздухом и через определенные промежутки времени (в данном случае 30 мин) отбирали пробы расплава.

Исследование растворимости, а также состава полученных образцов выполнено методами химического, хроматографического, рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроскопии.

Для определения содержания POCl₃ в образцах была отработана следующая методика. Тщательно измельченную навеску растворяли при перемешивании в холодной воде и титровали раствором 0,1 н. NaOH в присутствии метилоранжа до окраски эталона (10 г NaCl и 7,8 г NaN₂PO₄ в 1 л воды). Найденное содержание кислоты условно пересчитывали на содержание POCl₃ по формуле

$$\text{POCl}_3 = \frac{0,003834 \cdot b^1}{a} \cdot 100 \%,$$

где *b* — количество 0,1 н. NaOH для титрования пробы, мл; 0,003834 — количество POCl₃, эквивалентное 1 мл 0,1 н. NaOH, г; *a* — навеска образца, г.

Сравнение растворимости образцов, полученных непосредственно после прекращения подачи в расплав POCl₃ и отобранных после дополнительного 30-минутного окисления воздухом, показало, что содержание водорастворимой P₂O₅ существенно изменялось и составляло в первом случае 100, а во втором — лишь 25% от содержания общей P₂O₅ (рис. 1, кривая 1). Последующее увеличение времени дополнительного окисления вновь приводило к увеличению растворимости фосфата. С помощью описанной выше методики было установлено, что в образце, полученном сразу после прекращения подачи POCl₃, содержание растворенного POCl₃ составляло 1,63% (рис. 1, кривая 2).

Уменьшение растворимости фосфата при продувке расплава происходит синхронно с уменьшением концентрации POCl_3 . Следует отметить, что в данных условиях, определяемых, по-видимому, концентрацией POCl_3 в расплаве, для полного удаления POCl_3 оказалось достаточно 30-минутной продувки. Поэтому дальнейшее увеличение времени продувки не влияло на изменение концентрации POCl_3 , однако растворимость фосфата при этом резко возрастала (рис. 1, кривая 1). Если на первом этапе продувки расплава уменьшение растворимости продукта вызвано уменьшением содержания в расплаве POCl_3 , то увеличение растворимости при последующей продувке расплава обусловлено дру-

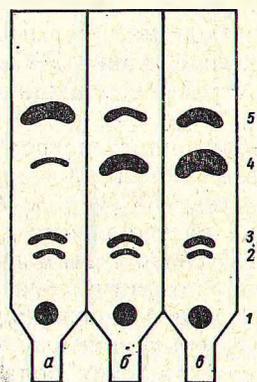
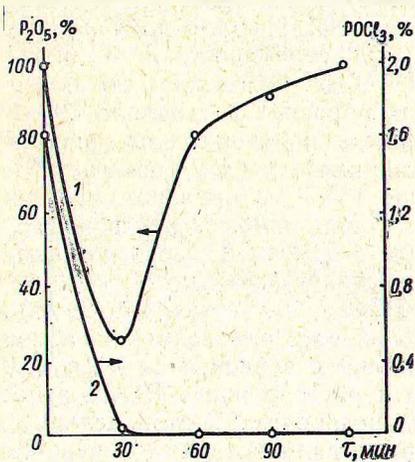


Рис. 1. Содержание водорастворимой P_2O_5 (1) и POCl_3 (2) в образцах в зависимости от продолжительности дополнительного окисления

Рис. 2. Хроматограммы образцов, полученных при различном времени дополнительного окисления, мин: а — 0, б — 60, в — 120; 1 — старт, 2 — тетрамета-, 3 — тримета-, 4 — пиро-, 5 — ортофосфат

гой причиной. Таким образом, растворимость метафосфата калия, полученного при окислении POCl_3 в расплаве хлористого калия, проходит через минимум, который совпадает с минимумом содержания в расплаве POCl_3 .

Хроматографирование в кислом [10] и щелочном [11] растворителях показало, что при максимальном содержании POCl_3 в расплаве продукт состоит в основном из высокомолекулярного фосфата, не разделяемого при хроматографировании. В качестве примеси присутствуют ортофосфат, кольцевые фосфаты (три- и тетрамета-) и небольшое количество пирофосфата (рис. 2, а). Наличие ортофосфата в таком образце может быть обусловлено содержанием в нем свободного POCl_3 , который при растворении в воде гидролизует по уравнению (2).

По данным рентгенофазового анализа, фосфат в образце рентгеноаморфен, а кристаллическая фаза обязана своим появлением присутствию хлористого калия. Инфракрасный спектр поглощения фосфата, соответствующего максимальной концентрации POCl_3 , отличается диффузностью (рис. 3, а), что свидетельствует о сложности его состава. Однако в этой смеси, очевидно, преобладает высокомолекулярный фосфат, на что указывает широкая интенсивная полоса в высокочастотной области с максимумом при 1280 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}}\text{PO}_2$). О присутствии кольцевых фосфатов свидетельствует полоса с максимумом при 980 см^{-1} ,

которую можно отнести к колебаниям связей P—O—P (ν_{as}) в триметафосфатном кольце [12].

По мере продвухи расплава воздухом происходит перераспределение фосфат-анионов. Наряду с уменьшением концентрации $POCl_3$ уменьшается содержание ортоформы (рис. 2, б). Это доказывает, что ортофосфат в образце присутствует благодаря растворенному $POCl_3$, а не вследствие протекания вторичного процесса (гидролиза). Концентрация пирофосфата при этом возрастает (рис. 2, б). На этом этапе дополнительного окисления четко обнаруживаются две кристаллические фазы — метафосфат калия и хлористый калий. Инфракрасный спектр этого образца (рис. 3, б) полностью идентичен спектру калиевой соли Курроля [12]. Растворимость образца в воде снижается до 25%. Далее, с увеличением времени дополнительного окисления происходит значительное накопление в образце пирофосфата (рис. 2, в), и его ИК-спектр отличается от спектра соли Курроля. В нем появляются частоты поглощения, характерные для пирофосфата: 1100 см^{-1} ($\nu_s PO_2$), 1020 см^{-1} ($\nu_{as} PO_2$), 960 см^{-1}

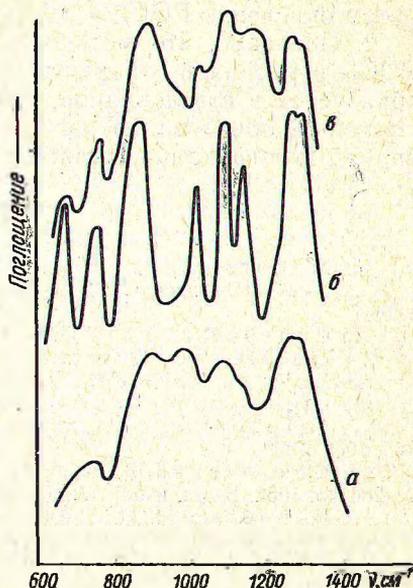
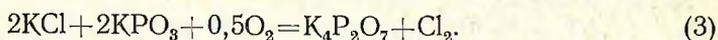


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов окисления $POCl_3$, соответствующих различной продолжительности дополнительного окисления, мин: а — 0, б — 60, в — 120

($\nu_{as} POP$) [13], в то время как интенсивность полосы, характеризующей высокомолекулярные фосфаты, в области 1280 см^{-1} ($\nu_{as} PO_2$) снижается (рис. 3, в).

Образование пирофосфата калия из $(KPO_3)_n$ и хлористого калия в присутствии кислорода возможно по реакции [14]



Очевидно, скорость этой реакции возрастает после окисления растворенного $POCl_3$, так как для протекания реакций (1) и (3) необходим кислород. С увеличением содержания пирофосфат-анионов в составе фосфатов растворимость последних возрастает (рис. 1, кривая 1).

Из сказанного следует, что на растворимость метафосфата калия, полученного при окислении $POCl_3$ в солевом расплаве хлористого калия, оказывает влияние наличие растворенного $POCl_3$ и пирофосфата калия, образующегося по реакции (3). Исходя из этого, можно считать, что в данном случае оба указанных соединения играют роль модифицирующих добавок, способствующих повышению растворимости $(KPO_3)_n$. Модифицирующее действие пирофосфата калия отмечалось в работе [15]. Авторам, исследовавшим систему $KPO_3-K_4P_2O_7$, не удалось обнаружить новой фазы, и модифицирующее действие $K_4P_2O_7$ на свойства $(KPO_3)_n$ они объясняют образованием низкоплавкой эвтектики в системе $KPO_3-K_4P_2O_7$ [16].

Данные относительно влияния POCl_3 на свойства $(\text{KPO}_3)_n$ в литературе отсутствуют. Склонность метафосфата калия к стеклованию в присутствии POCl_3 позволяет предположить, что последний стабилизирует переохлажденное состояние расплава. Однако исследование механизма действия POCl_3 как модифицирующего агента представляет самостоятельный интерес.

Выводы

1. С использованием методов химического и физико-химического анализа изучены свойства и состав метафосфата калия, полученного путем окисления POCl_3 в солевом расплаве хлористого калия.

2. Показано, что метафосфат калия, синтезированный окислением POCl_3 в расплаве хлористого калия, в отличие от дегидратированного образуется в стекловидной модификации, хорошо растворимой в воде. Причиной образования, нехарактерной для метафосфата калия стекловидной модификации, является присутствие в расплаве POCl_3 и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Литература

1. Madorsky S. L., Clark K. G. Ind. Eng. Chem., 32, 244, 1940.
2. Вольфович С. И., Лыков М. В., Черепанова А. С. ЖПХ, 38, 1897, 1965.
3. Copson R. L., Pole G. R. Ind. Eng. Chem., 1, 1942.
4. Hartlapp G., Kribble H. Пат. США № 3087783, 1959.
5. Belst K., Kribble H., Stemer J., Hagnisch H. Пат. ФРГ № 1199246, 1963.
6. Liebig J., Wehner G., Krausenecher H. Chem. Techn., 12, 254, 1960.
7. Тетеревков А. И., Печковский В. В., Борисова Н. В. ДАН СССР, 188, 1069, 1969.
8. Печковский В. В., Воробьев Н. И., Пташкова Г. В. Авт. свид. № 266745, 1968. Бюлл. изобр., № 12, 1970.
9. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Пташкова Г. В. Сб. «Исследования в области неорганич. технол. Соли, окислы, кислоты». Л., 1972.
10. Thilo E., Grunze H. Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphaten. Berlin, 1955.
11. Biberacher J. Z. anorg. allg. Chem., 285, 86, 1956.
12. Bues W., Gehrke H. W. Z. anorg. allg. Chem., 355, 131, 1967.
13. Steger E., Kässner B. Z. anorg. allg. Chem., 355, 131, 1967.
14. Маркина И. Б., Воскресенская Н. К. ЖНХ, 12, 730, 1967.
15. Бектуров А. Б., Серазетдинов Д. З., Капышева К. Б. ЖНХ, 14, 2035, 1969.
16. Morey W. J. Am. Chem. Soc., 76, 4724, 1954.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
10.VIII 1971