

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Н. В. БОРИСОВА

О ПРОЦЕССЕ И ПРОДУКТАХ ДЕГИДРАТАЦИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

Состав продуктов дегидратации ортофосфорной кислоты определяется соотношением содержащихся в них количеств воды и фосфорного ангидрида (1). Указывается (2, 3), что уменьшение концентрации воды в системе $H_2O - P_2O_5$ приводит к образованию смеси ортофосфорной кислоты с пиро-, триполи-, тетраполи- и другими линейными и кольцевыми полифосфорными кислотами. Конечной стадией процесса дегидратации системы $H_2O - P_2O_5$ является преобразование высокополимерных цепных (линейных) фосфорных кислот общей формулы $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ в кольцевые полиметафосфорные кислоты типа $(HPO_3)_n$ (4).

Известно, что кольцевые полиметафосфорные кислоты обладают слабой химической активностью, что ограничивает их практическое применение. В связи с этим в технологических условиях процесс дегидратации ортофосфорной кислоты необходимо проводить таким образом, чтобы содержание кольцевых метафосфорных кислот в конечном продукте было минимальным.

Условия осуществления такого процесса изучены крайне недостаточно, оптимальная температура дегидратации не установлена. Получены лишь первые результаты в изучении процесса дегидратации технической ортофосфорной кислоты, содержащей примеси фосфатов железа, алюминия, сульфатов (5, 6).

Настоящая работа ставила целью получение данных о влиянии температуры на процесс концентрирования ортофосфорной кислоты, важных для его технологического оформления. Объектами исследования *) являлись реактивная (чда), техническая (экстракционная) ортофосфорные кислоты, содержащие соответственно 33,5 и 25,7% общего P_2O_5 . Состав продуктов дегидратации определяли методом восходящей бумажной хроматографии на бумаге ватман-3 (7). Индивидуальность разделенных хроматографически компонентов смеси находили по величинам R_f . Для количественного определения каждой полиформы хроматограммы разрезали, объединяя для концентрирования несколько пятен (областей расположения одного компонента), измельчали и содержащиеся в них полиформы гидролизovali до ортоформы. Полученный раствор фильтровали и подвергали колориметрированию на ФЭК-М. При определении полифосфорных кислот в дегидратированной технической фосфорной кислоте примеси солей железа и алюминия удаляли перед хроматографированием по методу Вуда (8).

При выборе продолжительности выдерживания образца кислоты для его дегидратации при определенной температуре исходили из экспери-

*) В экспериментальной части работы участвовал И. П. Наркевич.

ментальных данных, приведенных на рис. 1. В соответствии с ними все опыты по изучению состава полученных продуктов дегидратации проводили при времени обезвоживания образца, равном двум часам.

Как свидетельствует рис. 2, обезвоживание реактивной ортофосфорной кислоты при 100°C приводит только к ее концентрированию. Однако дальнейший рост температуры обезвоживания обуславливает как по-

явление пиро-, триполи- и других полиформ, так и их перераспределение в количественном отношении. Содержание ортоформы при повышении температуры уменьшается, количества же пиро- и триполифосфорной кислоты возрастают, достигая максимума при 220°C для пироформы (38,3% P_2O_5 или 47,8% $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и 260°C — для триполиформы (19,7% P_2O_5 или 23,8% $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

При 300 и 340°C количественное соотношение полиформ выравнивается, но продолжает преобладать пирофосфорная кислота. Следует отметить, что полиметафорная кислота в небольших количествах (5,6% P_2O_5 или 6,3% $(\text{HPO}_3)_n$) появляется при температуре 260°C . При 340°C ее содержание в продуктах де-

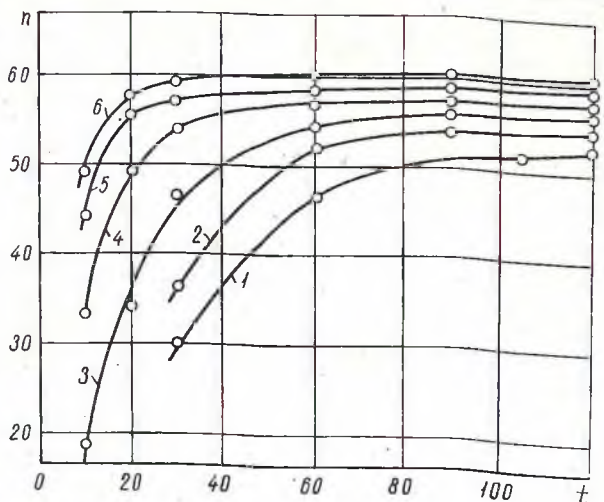


Рис. 1. Зависимость количества n испарившейся воды (потери веса в %) от времени дегидратации t (мин) при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$):

1— 100°C ; 2— 140° ; 3— 180° ; 4— 200° ; 5— 220° ; 6— 240°C

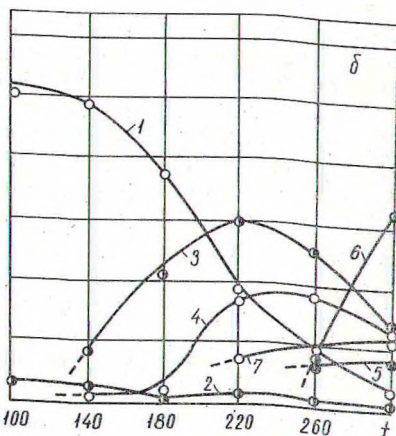
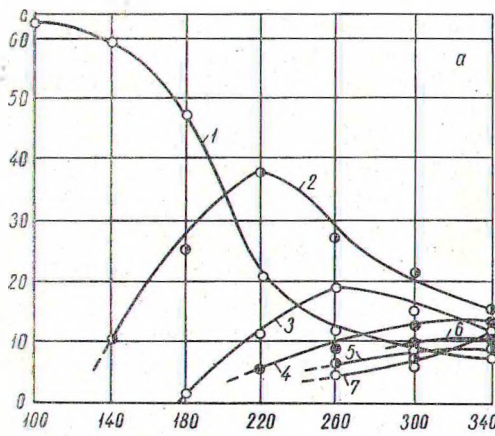


Рис. 2. Зависимость состава продуктов дегидратации реактивной (а) и технической (б) ортофосфорной кислот от температуры обезвоживания t ($^{\circ}\text{C}$) при содержании P_2O_5 с (%) в виде:

1 — орто-; 2 — пиро-; 3 — триполи-; 4 — тетраполи-; 5 — пентаполи-; 6 — гексаполи-; 7 — полиметаформы

гидратации возрастает до 13,2% $(\text{HPO}_3)_n$. Гептаполифосфорная кислота обнаруживается при температуре 340°C в количестве 4,3% $\text{H}_7\text{P}_7\text{O}_{22}$.

Несколько иные данные получены при изучении процесса дегидратации технической ортофосфорной кислоты и состава продуктов ее обезво-

живания. Оказалось, что уже при 100°С в продуктах дегидратации появляется незначительное количество пироформы (3,8% $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$). При 140°С образуются триполиформа (10,7% $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) и тетраполиформа (2,1% $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$). Пента- и гексаполиформы содержатся в составе продуктов дегидратации, полученных при 260 и 300°С. Содержание полиметафосфорной кислоты при 220°С в продуктах дегидратации составляет 8,4% (HPO_3)_n, при 300°С — 12,4% (HPO_3)_n.

Данные о зависимости содержания общего P_2O_5 в продуктах дегидратации реактивной и технической кислот от температуры обезвоживания приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Содержание общего P_2O_5 (в %) в продуктах дегидратации ортофосфорной кислоты

Температура, °С	100	140	180	220	260	300
Реактивная к-та	64,5	71,0	74,8	77,9	80,5	82,0
Техническая к-та	55,6	63,5	70,7	74,0	78,0	80,7

При сравнении результатов опытов по дегидратации реактивной и технической фосфорных кислот оказалось, что, несмотря на меньшее содержание общего P_2O_5 в продуктах дегидратации технической фосфорной кислоты, появление полифосфорных кислот в обезвоженной технической кислоте наблюдается при более низких температурах, а их суммарное содержание выше, чем в обезвоженной реактивной кислоте.

Следует особо отметить, что содержание пироформы в продуктах дегидратации реактивной кислоты при 180°С составляет 31,2% $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при концентрации триполифосфорной кислоты 2,1% $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, в то время как содержание пироформы в продуктах обезвоживания технической кислоты при этих условиях составляет всего 0,4% $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при концентрации $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, равной 25,7%.

Окончательного однозначного ответа о причинах такого явления пока не найдено. Возможно, что количество триполиформы оказывается таким большим вследствие образования малорастворимых триполифосфатов железа и алюминия (5, 9). Тогда равновесие между пиро- и триполиформами будет смещаться в сторону образования последней. Не исключена также возможность кристаллизации в этих условиях примеси натрия в виде его триполифосфата, что будет оказывать аналогичное влияние на повышенное содержание триполиформы. Выпадение тонкодисперсных осадков при дегидратации технической кислоты наблюдали, но вследствие большой вязкости образующихся полифосфорных кислот выделить эти осадки не удалось даже методом ультрацентрифугирования.

Данные термографического метода анализа для обеих кислот показали, что основное количество воды испаряется в интервалах температур 95—165°С для реактивной и 110—205°С для технической кислот. Очевидно, примеси, имеющиеся в технической кислоте, увеличивают вязкость раствора, которая ухудшает условия массообмена при дегидратации.

Интервал температур 200—220°С является наиболее целесообразным при концентрировании как реактивной, так и технической ортофосфорной кислот. В этих условиях образуются практически только линейные конденсированные кислоты, обладающие относительно высокой химической активностью. Найденный оптимальный интервал температур позволит при технологическом решении процесса концентрирования ортофосфорных кислот вести его при минимальном количестве образующихся полиметафосфорных кислот.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Р. Ван Везер, Фосфор и его соединения, 1, ИЛ, 1962. ² G. E. Rindone, J. L. Rhodes, J. Am. Cer. Soc., 39, 173, 1956. ³ A. L. Hunti, P. A. Gartaganis, Can. J. Chem., 34, 785, 1956. ⁴ A. Westman, J. Growth, J. Am. Cer. Soc., 37, 420, 1954. ⁵ S. R. Lehr, A. W. Frazier, F. P. Smith, J. Agric. and Food Chem., 14, № 1, 1966. ⁶ И. М. Мальцева, И. Н. Шокин, Е. А. Яхонтова, Труды Моск. химико-технол. ин-та им. Д. Н. Менделеева, в. 49, 212, 1965. ⁷ R. J. Fuchs, F. W. Czech, Analytical Chemistry, 35, № 6, 1963. ⁸ G. I. Wood, Analytical Chemistry, 36, № 8, 1964. ⁹ J. E. Allan, Analyst, 86, 539, 1961.