

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Л. Н. Щегров и В. В. Печковский

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Обезвоживание кристаллогидратов одно- и двузамещенных ортофосфатов кальция, магния и калия является одним из путей получения высококонцентрированных фосфорных удобрений [1-4], поэтому исследование особенностей процесса дегидратации таких фосфатов представляет большой интерес.

Рядом авторов [5-8] изучены общие закономерности обезвоживания $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и предложена схема этого процесса. В наших работах [9, 10] было показано, что дегидратация $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ сопровождается образованием ряда линейных полифосфатов, превращающихся в циклический тетраметафосфат. Результатом наших дальнейших исследований явилось установление сложности характера связей воды (кристаллизационной и структурной) в исходном $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и промежуточных продуктах его дегидратации. Было отмечено, что процесс дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ представляет собой совокупность реакций образования конденсированных фосфатов различной степени полимеризации, состав которых предложено выражать формулой $Mg\left(\frac{n+2}{2}-m\right)H_{2m}P_nO_{3n+1}$, где $m=1-0$, $n=1, 2, 3$. Однако вследствие ряда

экспериментальных затруднений, встречающихся при анализе образовавшихся полифосфатов магния, исследования [5-10] носили лишь качественный характер.

Данная работа является первой попыткой дать количественную оценку состава продуктов термической дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Метод эксперимента. $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ был синтезирован с использованием данных [11]. 1,5 г $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ помещали в открытых тиглях в печь и нагревали со скоростью 6° в 1 минуту до заданной температуры, по достижении которой образец выдерживали определенное время, после чего подвергали анализу. Перевод труднорастворимых в воде продуктов дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в растворимое состояние осуществляли путем ионного обмена на катионите Дауэкс-50 по методу, описанному ранее [12]. Фазовый состав полифосфатов определяли при помощи метода восходящей бумажной хроматографии [13, 14]. Для количественного определения каждой полиформы хроматограммы разрезали, объединяя с целью концентрирования несколько пятен (областей расположения одного компонента), измельчали, содержащиеся в них полиформы гидролизovali до орто-формы и колориметрировали.

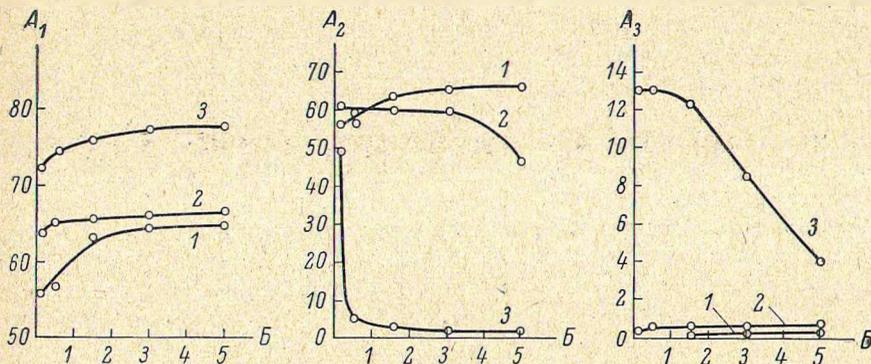
Несколько опытов было проведено по изучению влияния паров воды на состав продуктов дегидратации. Для этого 1,5 г $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ помещали в вертикально расположенную в печи трубку из термостойкого стекла с пористой перегородкой, через которую подавали ток паров воды ($p_{H_2O} \approx 760$ мм рт. ст.), подогретых до заданной температуры.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты предварительно проведенного термического анализа $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ с использованием дериватографа (навеска 0,4 г, скорость нагрева образца 3° в 1 минуту) показали, что процесс обезвоживания $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ состоит из трех стадий. Первые 2 моля воды, по дериватографическим данным, начинают выделяться при $105-110^\circ$, и процесс их удаления заканчивается при $160-170^\circ$. На второй стадии дегидратации, начинающейся при $245-255^\circ$ и заканчивающейся при $330-340^\circ$, происходит выделение 1 моля гидроксильной (структурной)

воды. Последний моль структурной воды удаляется в интервале температур 450—460°. Эти данные и легли в основу выбора температур процесса дегидратации, которые составили 105, 250, 350 и 450°. Как и следовало ожидать, содержание общей P_2O_5 в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ возрастает с увеличением продолжительности и повышением температуры процесса (см. рисунок).

Несколько иначе изменяется при этом содержание ортофосфата магния в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Так, при осуществлении дегидратации на воздухе количество P_2O_5 , отвечающее ортофосфату магния, возрастает при 105° с 56 до 65% ($\tau=0.1$ и 5 часов соответственно).



Содержание различных форм P_2O_5 в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

A_1, A_2, A_3 — содержание P_2O_5 (%) в виде общей, ортофосфатной и пирофосфатной форм соответственно; B — время дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (час).
Температура (°C): 1 — 105, 2 — 250, 3 — 350.

Однако повышение температуры дегидратации до 250° приводит к некоторому понижению содержания ортофосфата во времени ($\tau=0.1—3.0$ часа), которое становится более заметным при $\tau=5$ часов. Резкое понижение количества ортофосфата магния с увеличением продолжительности дегидратации отмечено при температуре 350° и выше (см. рисунок).

Содержание пирофосфата магния в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при температурах процесса, равных 105 и 250°, составляет незначительную величину (1.5—3%) и практически не зависит от продолжительности дегидратации. При повышении температуры

ТАБЛИЦА 1

Содержание конденсированных фосфатов в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Температура дегидратации (°C)	Продолжительность дегидратации (час)	Содержание P_2O_5 (%) в виде			
		триполифосфата	тетраполифосфата	пентаполифосфата	фосфатов, не поднимающихся со старта хроматограммы
250	0.1	0.9	0.9	0.5	1.0
	0.5	1.3	1.0	1.2	1.0
	1.5	1.3	1.7	1.4	1.4
	3.0	1.9	1.7	1.5	2.6
	5.0	2.8	2.4	2.1	8.3
350	0.1	2.2	1.7	1.5	3.5
	0.5	7.7	9.0	7.7	43.0
	1.5	3.5	6.0	5.0	46.5
	3.0	1.5	2.5	2.5	66.0
	5.0	1.0	2.7	2.5	68.0
450	0.1	4.0	3.7	2.6	54.0
	0.5	1.7	2.6	2.8	60.3

до 350° количество P_2O_5 , соответствующее пирофосфату, возрастает до 13% ($\tau=0.1-0.5$ часа). Однако увеличение продолжительности дегидратации обуславливало резкое уменьшение этой величины.

Дегидратация $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при 105° не приводит к появлению в составе образовавшихся продуктов полифосфатов, более сложных, чем пирофосфат.

Как видно из данных табл. 1, повышение температуры дегидратации до 250° вызывает появление конденсированных фосфатов с числом атомов фосфора в цепи более 6. Увеличение продолжительности дегидратации приводит к увеличению их количеств.

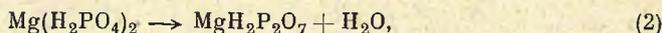
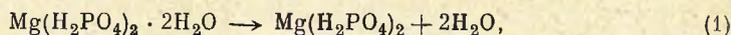
С повышением температуры процесса до 350° содержание триполи-, тетраполи- и пентаполифосфатов в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ проходит через некоторый максимум ($\tau=0.5$ часа) при постоянном возрастании с увеличением продолжительности опыта количества более высокополимеризованных фосфатов (табл. 1). Наличие этого максимума обусловлено результатом наложения двух процессов, идущих в противоположных направлениях — процесса образования полифосфата и его последующей полимеризации.

Согласно данным табл. 2, на процесс дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ большое влияние оказывают пары воды. Их присутствие оказывает значительное влияние на содержание конденсированных фосфатов в образовавшихся продуктах дегидратации.

ТАБЛИЦА 2
Содержание P_2O_5 (%) в продуктах дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Температура дегидратации (°C)	Продолжительность дегидратации (час)	На воздухе			В потоке водяных паров		
		ортофосфат	пирофосфат	конденсированные фосфаты	ортофосфат	пирофосфат	конденсированные фосфаты
250	0.5	59.5	2.1	4.6	40.5	24.5	1.2
	3.0	59.8	2.3	7.7	41.5	26.0	2.3
350	0.5	5.0	13.3	56.7	18.0	54.0	3.0
	3.0	1.5	8.5	67.5	18.5	55.0	4.0
450	0.5	1.6	9.0	65.6	9.5	60.7	6.0

Авторы одной из работ [15] предлагают для описания процесса дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ следующую общую схему:



Наши данные (табл. 2) показывают, что дегидратация $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при 450° в токе паров воды приводит к предотвращению перехода пирофосфата магния в конденсированные фосфаты, что согласуется с приведенной выше схемой (3). В то же время аналогичного явления при 250° [уравнение (2)] не отмечено, что можно, по-видимому, объяснить динамическими особенностями процесса, проводимого в токе паров воды (улучшенный тепло- и массообмен).

Авторы статьи благодарят Л. С. Яценко за аналитическую часть работы.

В ы в о д ы

Проведенное количественное определение состава полифосфатов магния, образующихся при дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ на воздухе и

в потоке водяных паров показало, что осуществление процесса в атмосфере водяных паров позволяет получить дегидратированный продукт с малым содержанием высококонденсированных фосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. Е. Зуссер, Хим. пром., 2, 85 (1959). — [2] С. И. Вольфкович и Т. А. Баньщикова, ЖПХ, XXXII, 5, 941 (1959). — [3] А. М. Полик, Е. Д. Дзюба, Л. М. Малышева, Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, 1, 73 (1967). — [4] В. И. Гладушко. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Тбилиси (1968). — [5] E. Thilo, H. Grunze, Z. anorg. allg. Ch., 290, 5—6, 209 (1957). — [6] А. Б. Бектуров, Д. З. Серазетдинов, Ю. А. Кушников, Э. В. Полетаев, С. М. Дивненко, ЖНХ, 12, 9, 2355 (1967). — [7] А. К. Ильясова, Р. А. Гескина. Сб. «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата (1967). — [8] А. Б. Бектуров, А. К. Ильясова, Р. А. Гескина, А. Е. Шаламов, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 2, 1 (1968). — [9] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, Р. Я. Мельникова, А. С. Шульман, С. С. Гусев, Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, 1, 36 (1968). — [10] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Тбилиси (1968). — [11] С. Я. Шпунт, А. П. Белополюский и М. Н. Шульгина, ЖПХ, XXXIII, 8, 813 (1950). — [12] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 3, 13 (1968). — [13] H. Grunze, E. Thilo. Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphaten. Berlin (1955). — [14] Е. Карл-Круппа, Anal. Ch., 28, 7, 1091 (1956). — [15] О. С. Новиков, И. А. Паршив, В. З. Вызго, М. Н. Набиев, ДАН УзССР, 6, 27 (1961).

Поступило в Редакцию
27 сентября 1968 г.

№ 1, 1970 г.

УДК 546.171.1 : 546.172.6 : 546.174

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АММИАКА С ОКИСЛАМИ АЗОТА

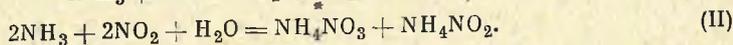
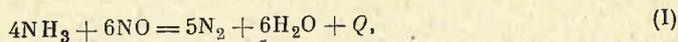
С. Н. Ганз и А. М. Вашкевич

Днепропетровский химико-технологический институт

Ранее [1, 2] нами были опубликованы данные по термодинамике и кинетике процесса взаимодействия аммиака с окислами азота.

В настоящем сообщении приводятся обобщенные данные исследований по определению скорости взаимодействия аммиака с окисью и двуокисью азота.

В задачу исследований входило определение степени дефиксации азота в результате реакций



В результате исследований было определено влияние температуры, концентрации исходных компонентов (NH_3 , NO , NO_2 , O_2), времени взаимодействия аммиака с окислами азота и влияние концентрации кислорода в газовой смеси на скорость дефиксации азота. Методика исследований опубликована ранее [1, 2]. Результаты исследований представлены в логарифмических координатах на рис 1—4.

4. Система $\text{NO} + \text{NH}_3$. С повышением температуры выше 120—150° скорость взаимодействия NO с NH_3 по реакции (1) резко возрастает,