

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 661.632.1

О. Б. ДОРМЕШКИН, Н. И. ВОРОБЬЕВ, Г. Х. ЧЕРЧЕС, А. Н. ГАВРИЛЮК

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ В СИСТЕМАХ: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 03.02.2009)

Введение. При производстве комплексных удобрений на основе кислотного разложения фосфатного сырья, на стадии сушки возможно протекание вторичных химических реакций, включающих дегидратацию, разложение, конверсионные процессы [1]. Протекание этих реакций оказывает существенное влияние на состав конечного продукта, его физические, агрохимические свойства и должно учитываться при разработке новых технологических процессов. Не случайно процессам, протекающим при нагревании компонентов комплексных удобрений, а также исследованию стадии сушки посвящено значительное количество работ. В то же время появление новых технологий и видов комплексных удобрений делает актуальной задачу дальнейшего продолжения этих исследований. В частности, анализ мирового рынка удобрений показал значительное возрастание интереса и активизацию исследований по получению комплексных карбамидсодержащих удобрений, что обусловлено целым рядом преимуществ использования карбамида в качестве азотсодержащего компонента [2]. Однако, если процессы, протекающие при нагревании карбамида и его растворов, хорошо изучены и детально описаны, то данные о термических свойствах и химических превращениях в карбамидсодержащих системах, включающих компоненты комплексных удобрений, носят отрывочный характер и недостаточны для обоснования оптимального технологического режима.

В связи с этим цель работы – исследование химических превращений, протекающих при нагревании в системах, образующихся при производстве комплексных карбамидсодержащих удобрений: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, и обоснование оптимального технологического режима стадии сушки.

Методика эксперимента. Химические процессы, протекающие на стадии сушки, изучали на модельных смесях, полученных на основе индивидуальных солей реактивной квалификации. Состав исследуемых модельных смесей приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав модельных смесей

Номер образца	Состав модельных смесей	Молярное соотношение компонентов
1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1:1
2	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1:2
3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1:1
4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1:2
5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1:1:1

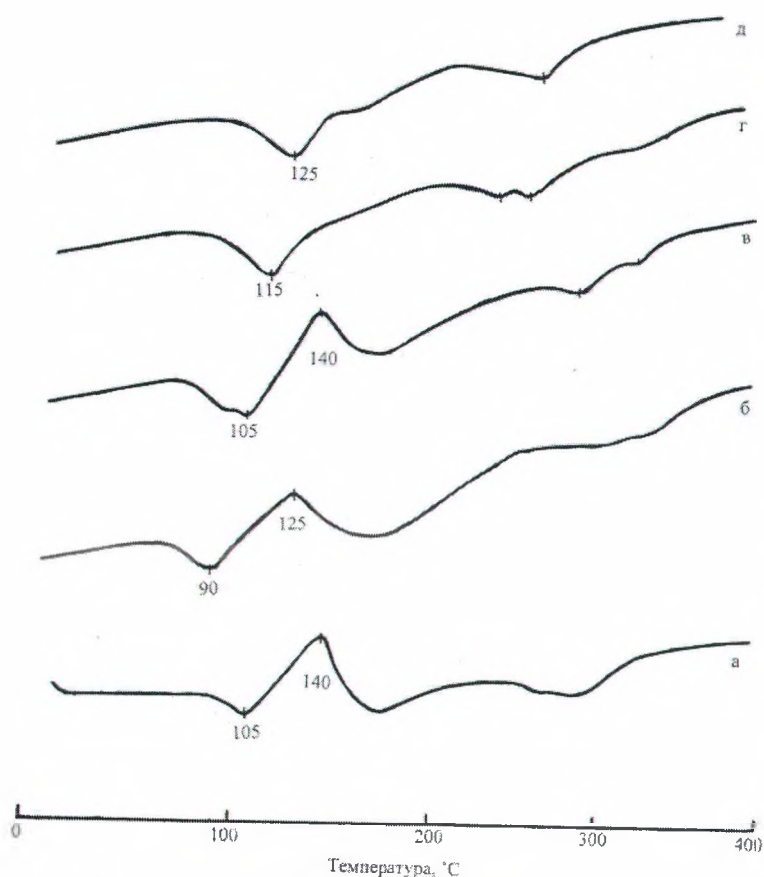


Рис. 1. Дериватограммы продуктов термообработки модельных смесей: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 5, г – образец 4, д – образец 3

лиза полифосфатов путем нагревания соответствующих растворов с концентрированной соляной кислотой.

Для проведения термического анализа использовали дериватограф типа ОД-103. Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker», ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS в области 300–4000 см^{-1} . При расшифровке данных рентгенофазового анализа использовали базу данных [4], отнесение полос ИК спектров проводили с использованием справочной литературы [5, 6].

Результаты исследований и их обсуждение. Установлено, что при нагревании модельных смесей происходит образование жидкой фазы с последующей ее кристаллизацией, спекание твердой фазы, выделение газов, в частности аммиака, а также изменение кислотности продуктов термообработки. По данным дифференциально-термического анализа смесей при их нагревании происходят процессы, сопровождающиеся двухступенчатой убылью массы и рядом тепловых эффектов (рис. 1). На кривых ДТА всех смесей наблюдается эндотермический эффект при температуре в области 90–125 °С, а на кривых ДТА карбамидсодержащих смесей, кроме того, наблюдается экзотермический эффект в области 125–140 °С.

Известно, что процесс термической дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается сложными физико-химическими превращениями [7]. В частности, при нагревании в политермических условиях происходит его ступенчатая дегидратация, сопровождаемая эндотермическими эффектами с минимумами при 135, 225 и 350 °С с образованием в качестве конечного продукта полифосфата кальция. При температуре выше 150 °С происходит образование свободной фосфорной кислоты, причем это не является следствием гидролиза фосфата кальция парами воды. При температуре выше 200 °С происходит образование полифосфатных форм [7]. Поликонденсация ортофосфорной кислоты происходит при температуре выше 115 °С. Разложение карбамида с удалением аммиака начинается при его плавлении (132 °С) [8]. Разложение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ начинается выше температуры 170 °С [6]. При нагревании смеси карбамида и дигидрофосфата аммония сте-

Для установления химических превращений, протекающих при нагревании в указанных системах, модельные смеси подвергали термообработке в политермических, а также в изотермических условиях при температурах, соответствующих положениям экстремумов на кривых ДТА, установленных методом термического анализа (рис. 1). Продукты термообработки исследовали методами химического, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Содержание фосфора и амидного азота определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра SP-8001 фирмы «Metertech», аммонийного азота – хлораминовым методом по стандартным методикам [3]. Содержание полифосфатов оценивали по разности между численными значениями содержания водорастворимых и усвояемых форм фосфора в водной и лимоннокислой вытяжке сразу после экстракции и их численными значениями после проведения гидро-

пень разложения обоих компонентов выше, чем степень разложения индивидуальных веществ [9]. При 120 °С дегидратированные фосфаты аммония представлены пиро- и триполиформами, при 140 °С идентифицировано значительное количество более высокомолекулярных полифосфатов (главным образом тетраполифосфата).

Таким образом, на основании литературных данных можно предположить, что при нагревании исследуемых систем в температурном интервале 90–125 °С возможно протекание следующих процессов: разложение дигидрофосфата кальция на гидрофосфат кальция и ортофосфорную кислоту, удаление кристаллизационной воды из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и конституционной из H_3PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с образованием полифосфорных кислот и полифосфатов аммония, гидролиз карбамида с образованием карбоната аммония, плавление эвтектической смеси, содержащей карбамид, с удалением аммиака, разложение карбамида с удалением NH_3 и CO_2 . При дальнейшем нагревании до 150 °С происходят процессы, которые сопровождаются потерей массы, поэтому наблюдаемый на кривых ДТА в температурном интервале 125–150 °С максимум обусловлен, по-видимому, наложением эндо- и экзотермических эффектов, сопровождающих процессы разложения и взаимодействия компонентов смесей. К процессам, протекающим с выделением тепла, можно отнести, в частности, образование двойных фосфатов кальция–аммония, реакции нейтрализации образующейся фосфорной кислоты аммиаком.

Результаты химического анализа продуктов термообработки представлены в табл. 2, 3. По данным анализа только продукты термообработки смесей дигидрофосфатов кальция и аммония при 95 °С являются практически полностью растворимыми в воде. В продуктах термообработки других модельных смесей, в отличие от исходных смесей, наряду с водорастворимыми ортофосфатами присутствуют лимоннорастворимые формы, а также полифосфаты. Нерастворимые в воде, но растворимые в лимонной кислоте фосфаты образуются при нагревании карбамидсодержащих смесей уже при 90–95 °С. Доля водорастворимых фосфатов в этих продуктах составляет 50–80%. Доля водорастворимых фосфатов во всех кальцийсодержащих продуктах коррелируется с величиной pH раствора. Для всех модельных смесей (за исключением образца 1 при 95 °С) с увеличением температуры термообработки величина pH водного раствора продукта уменьшается; при этом доля водорастворимых форм фосфора несколько увеличивается. При равном значении pH более высокое содержание водорастворимых форм фосфора наблюдается в продуктах термообработки смесей, содержащих дигидрофосфат аммония. В то же время продукты термообработки модельных смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ характеризуются более низким значением pH их водного раствора, что, по-видимому, обусловлено присутствием фосфорной кислоты, образующейся при разложении дигидрофосфата кальция.

Таблица 2. Распределение различных форм фосфора (в пересчете на P_2O_5) в продуктах термообработки модельных смесей

Модельная смесь, образец	Температура, °C	Содержание различных форм фосфора						pH 0,2% водного раствора
		P ₂ O _{5вод}			P ₂ O _{5усв}			
		орто-, мас.%	поли-		орто-, мас.%	поли-		
			мас.%	% от P ₂ O _{5вод}		мас.%	% от P ₂ O _{5усв}	
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O – CO(NH ₂) ₂ Образец 1	95	30,7	6,5	17,5	40,3	6,8	14,4	3,8
	105	13,6	16,7	55,1	32,3	22,7	41,3	5,4
	140	12,9	20,8	61,7	31,1	25,5	45,1	5,0
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O – CO(NH ₂) ₂ Образец 2	90	13,8	9,1	39,7	24,3	21,8	47,3	6,3
	125	18,1	11,3	38,4	31,6	21,6	40,6	5,7
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O – NH ₄ H ₂ PO ₄ Образец 3	95	57,1	0,7	1,2	57,0	0,2	0,3	3,8
	125	26,4	29,3	52,6	27,1	28,6	51,3	3,4
	150	19,9	39,4	66,4	21,1	37,0	63,7	3,3
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O – NH ₄ H ₂ PO ₄ Образец 4	115	43,7	16,5	27,4	43,7	15,8	26,6	3,5
	150	18,8	42,0	69,1	16,1	48,0	74,9	2,7
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O – NH ₄ H ₂ PO ₄ – CO(NH ₂) ₂ Образец 5	105	25,8	16,4	38,9	39,0	17,5	31,0	5,7
	140	11,7	35,8	75,4	19,9	38,9	66,2	4,9

Таблица 3. Результаты химического анализа продуктов термообработки карбамидсодержащих модельных смесей на содержание азота

Модельная смесь, образец	Температура, °С	Содержание азота (в пересчете на N), мас. %			Содержание различных форм азота в водном растворе, % от общего содержания азота	
		амидный азот в водном растворе	аммонийный азот		амидный азот	аммонийный азот
			в водном растворе	в растворе лимонной кислоты		
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Образец 1	95	7,6	2,0	1,9	79,5	20,5
	105	1,5	4,1	5,2	26,8	73,2
	140	0,4	4,0	4,7	9,2	90,8
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Образец 2	90	7,1	3,9	4,7	64,5	35,5
	125	1,9	4,6	5,0	29,2	70,8
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Образец 5	105	0,18	7,08	7,27	2,5	97,5
	140	0	5,50	6,24	0	100

В продуктах термообработки всех модельных смесей (за исключением образца 3 при 95 °С) установлено присутствие полифосфатов, причем с ростом температуры их содержание увеличивается. Наибольшее содержание полифосфатов (до 64–75% от общего содержания фосфора) установлено в продуктах термообработки модельных смесей, содержащих дигидрофосфат аммония, при температурах 140–150 °С. Продукты термообработки этих модельных смесей характеризуются более низким значением pH их водного раствора, в связи с чем можно предположить, что образование полиформ происходит в результате поликонденсации фосфорной кислоты. При более низких температурах (90–95 °С), при которых дегидратация фосфорной кислоты протекает в незначительной степени, содержание полиформ фосфора выше в продуктах термообработки карбамидсодержащих модельных смесей. Очевидно, это обусловлено возрастанием скорости поликонденсации фосфорной кислоты за счет протекания процесса гидролиза карбамида, приводящего к выводу одного из продуктов поликонденсации (воды) из зоны реакции. Увеличение содержания полиформ фосфора в продуктах термообработки модельных смесей, содержащих в своем составе карбамид и дигидрофосфат аммония, возможно также за счет непосредственного взаимодействия указанных компонентов с образованием полифосфатов аммония, что подтверждается данными работы [9]. Следует отметить, что при нагревании модельных смесей образуются как растворимые, так и нерастворимые в воде полифосфаты. Из водорастворимых соединений в продуктах термообработки возможно присутствие полифосфатов аммония, из нерастворимых – полифосфатов кальция и двойных полифосфатов кальция–аммония.

Таким образом, полученные данные подтверждают возможность образования в процессе нагревания гидрофосфата кальция, двойных фосфатов кальция–аммония, полифосфорных кислот и их солей. Присутствие карбамида, являющегося основанием, создает условия для увеличения величины pH, уменьшения доли водорастворимых форм фосфора при одновременном возрастании содержания полифосфатов в продукте. Причем образование полифосфатов в присутствии карбамида происходит при более низких температурах.

При нагревании всех модельных смесей потери азота закономерно увеличиваются с ростом температуры. Наибольшее его количество остается в продуктах термообработки смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (образец 1) при температуре термообработки 95 °С (до 80–100% от исходного количества), наименьшее количество – в продуктах термообработки смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (образец 2) при 125 °С (не более 30%). Содержание амидной формы азота в продуктах термообработки всех карбамидсодержащих смесей при увеличении температуры уменьшается, в то же время происходит возрастание доли аммонийного азота за счет образования солей аммония. Следует отметить, что в некоторых продуктах содержание аммонийного азота в растворе лимонной кислоты выше, чем в водном растворе. Это указывает на возможность образования двойных фосфатов кальция–аммония. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакций гидролиза карбамида с образованием аммиака, что подтверждается органолептически. Гидролиз карбамида протекает в большей степени в при-

сутствии фосфорной кислоты, а также дигидрофосфата аммония за счет протекания процессов поликонденсации.

Для установления фазового состава продуктов термообработки модельных смесей выполнен их рентгенофазовый анализ, подтвердивший образование в процессе нагревания модельных смесей следующих соединений: гидрофосфата кальция, дигидрофосфата аммония, полифосфатов аммония, двойных орто- и пирофосфатов кальция–аммония (табл. 4). Отмечено присутствие нескольких неидентифицированных фаз и соединений, находящихся в аморфном состоянии. Исходный $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствует только в составе продукта, полученного при термообработке модельной смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (образец 3) при 95 °С. Присутствие в продуктах термообработки карбамидсодержащих смесей гидрофосфата кальция уже при температурах 90–95 °С позволяет сделать вывод об ускорении процесса дегидратации дигидрофосфата кальция в присутствии карбамида и снижении температуры ее протекания. Образование гидрофосфата кальция при термообработке в исследованном температурном интервале отмечается для всех модельных смесей, причем рефлекс, соответствующий характерному межплоскостному расстоянию гидрофосфата кальция ($d = 2,96 \text{ \AA}$), характеризуется максимальной интенсивностью. При разложении дигидрофосфата кальция, помимо гидрофосфата кальция, образуется фосфорная кислота, что подтверждается визуальным появлением жидкой фазы, переходящей при охлаждении в стеклообразное состояние вследствие образования фосфатных солей.

Т а б л и ц а 4. Фазовый состав продуктов термообработки модельных смесей

Модельная смесь, образец	Температура термообработки, °С	Основные фазы
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Образец 1	95	CaHPO_4 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; H_3PO_4 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; неидентифицированная фаза
	105	CaHPO_4 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (следы)
	140	CaHPO_4 ; аморфная фаза
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Образец 2	90	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; CaHPO_4 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$
	125	CaHPO_4 ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (следы); аморфная фаза
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Образец 3	95	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	125	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{CaH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$; $\text{NH}_4\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_4\text{CaH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$; неидентифицированные фазы
	150	CaHPO_4 ; неидентифицированные фазы
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Образец 4	115	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; неидентифицированные фазы
	150	CaHPO_4 ; неидентифицированные фазы
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Образец 5	105	CaHPO_4 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; аморфная фаза
	140	CaHPO_4 ; $(\text{NH}_4)_4\text{Ca}_3\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{CaH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Карбамид в заметных количествах присутствует только в продуктах термообработки смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, что подтверждают данные [9] об интенсификации процесса разложения карбамида в присутствии дигидрофосфата аммония. Причем относительная интенсивность рефлекса (I/I_0), соответствующего характерному межплоскостному расстоянию карбамида ($d = 4,01 \text{ \AA}$), с увеличением температуры значительно снижается. Так, для образца 1 при температуре 90 °С она составляет 100%, а при 125 °С снижается до 5%. Особенностью продукта, полученного при термообработке смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с мольным соотношением 1:1 при 95 °С, является присутствие фосфата карбамида, тогда как при непосредственном нагревании смесей, содержащих в своем составе фосфат карбамида, происходит его разложение. Это, вероятно, объясняется тем, что кристаллизация фосфата карбамида происходит, очевидно, при охлаждении модельной смеси, содержащей карбамид и образовавшуюся при ее разложении фосфорную кислоту.

В состав продуктов, полученных при нагревании всех модельных смесей в температурном интервале 90–125 °С, соответствующем первому эндотермическому эффекту, входит дигидрофосфат аммония. В продуктах термообработки смесей дигидрофосфата кальция с карбамидом

идентифицируются полифосфаты аммония, что подтверждает сделанные ранее выводы о протекании реакций образования и поликонденсации ортофосфорной кислоты и превращений карбамида с образованием различных солей аммония в процессе нагревания модельных смесей. Образование орто- и полифосфатов аммония возможно в результате взаимодействия орто- и полифосфорных кислот как с продуктами превращений карбамида – аммиаком и карбонатом аммония, так и непосредственно с карбамидом, что подтверждается данными [9]. При этом могут образовываться как индивидуальные кристаллические соли аммония, так и смеси полифосфатов с различной степенью полимеризации. Можно предположить, что причиной существенных колебаний значений pH водных растворов продуктов термообработки является образование полифосфатов с различной степенью замещения водорода на ион аммония. Кроме того, смеси различных полифосфатов могут присутствовать в образцах в аморфном состоянии.

В продуктах термообработки модельных смесей, содержащих дигидрофосфат аммония, при температурах 125–150 °C обнаружены двойные пирофосфаты кальция–аммония. Присутствие в некоторых образцах аммонийного азота в водонерастворимой форме, а также различия в соотношениях орто- и полифосфатов в водном и в лимоннокислом растворах позволяют сделать вывод, что неидентифицированные фазы, присутствующие в некоторых продуктах термообработки, также представляют собой двойные фосфаты кальция–аммония. В литературе имеются данные о способах получения и свойствах некоторых двойных орто-, пиро- и триполифосфатов кальция–аммония разного состава, в частности: $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10], $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNH}_4\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [4]. Можно предположить существование индивидуальных кристаллических двойных фосфатов кальция–аммония с иным соотношением ионов кальция и аммония, кислотностью и гидратностью, а также с другим полифосфатным анионом. Представляется возможным образование аморфной смеси этих соединений.

Для получения более полных данных о составе продуктов термообработки были выполнены ИК спектроскопические исследования (рис. 2). Основное внимание при анализе ИК спектров было уделено продуктам, содержащим неидентифицированные кристаллические соединения и аморфную фазу. По данным рентгенофазового анализа (табл. 4), в продуктах термообработки модельных смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при температуре 140 (образец 1) и 125 °C (образец 2) из кристаллических фаз присутствует только CaHPO_4 . На ИК спектрах указанных образцов имеются полосы поглощения, характерные для иона аммония (1404, 1446 (1443) cm^{-1}). Идентичность ИК спектров этих образцов в области 1300–2500 cm^{-1} со спектром продукта термообработки данной смеси при 105 °C позволяет предположить возможность присутствия в составе аморфных полифосфатов аммония.

Продукты термообработки модельной смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при 125 °C включают $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и двойные пирофосфаты кальция–аммония. Основные отличия ИК спектров этих соединений заключаются в том, что в спектре $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ отсутствуют полосы в области 710–750 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний P–O–P, и полосы в области 1150–1250 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний PO_2 в полифосфатах; имеются также отличия в структуре полос в области 1400–1450 cm^{-1} . В продуктах нагревания указанной смеси при других условиях присутствуют $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ либо CaHPO_4 и неидентифицированные кристаллические фазы. На ИК спектрах этих продуктов имеются полосы, характерные для полифосфатов и иона аммония, а их рентгенографические данные не соответствуют известным полифосфатам кальция и аммония, что позволяет сделать вывод о присутствии в этих продуктах двойных полифосфатов кальция–аммония.

Характер процессов, протекающих при нагревании трехкомпонентной смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ во многом идентичен с процессами, происходящими при термообработке двухкомпонентных смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В частности, это проявляется в образовании аморфной фазы, двойных пирофосфатов кальция–аммония, полифосфатов аммония. Для идентификации присутствующих в продуктах термообработки нерастворимых в воде осадков они были отфильтрованы, отмыты водой, высушены на воздухе

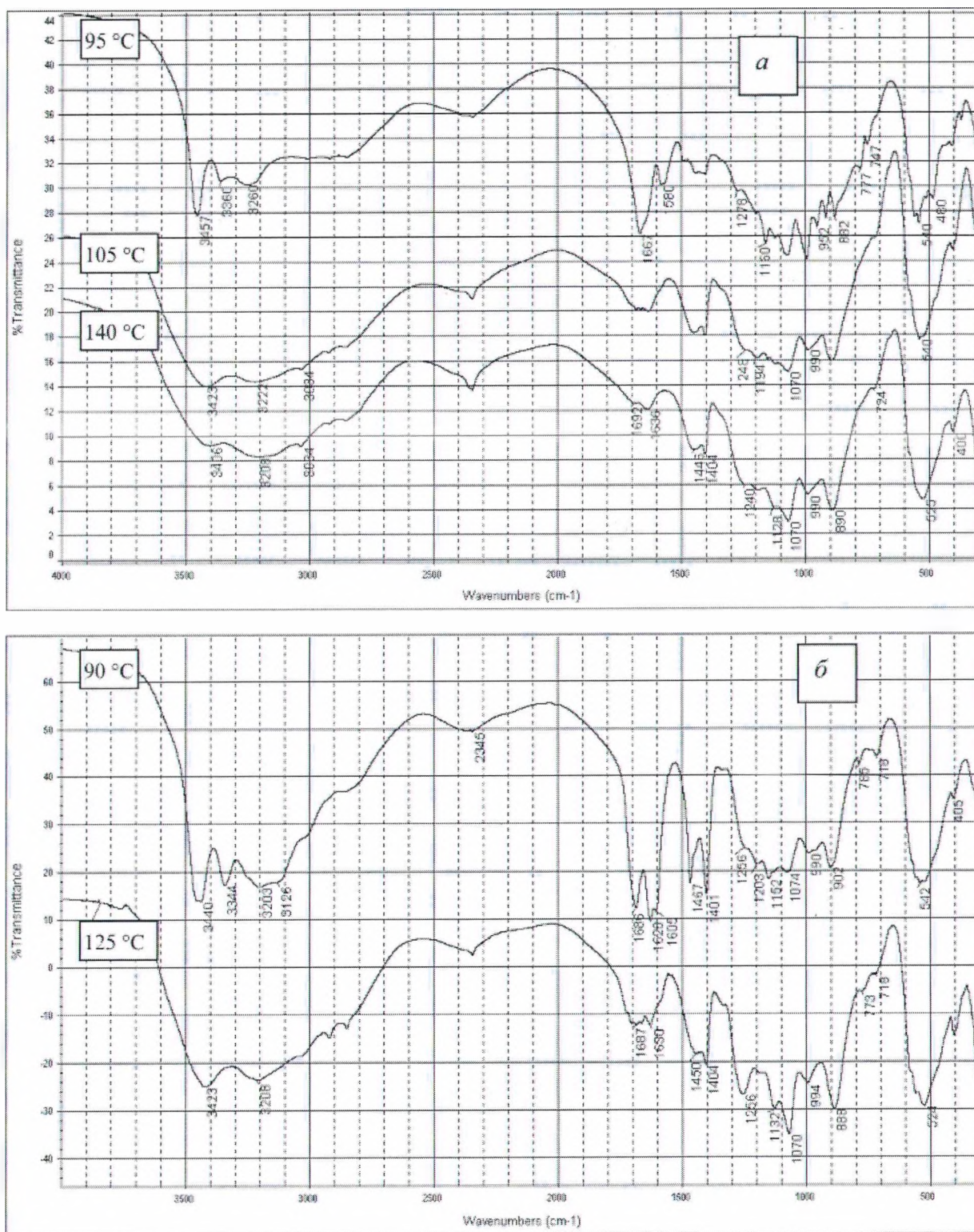


Рис. 2. ИК спектры продуктов термообработки модельной смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$: а – образец 1, б – образец 2

и исследованы методом ИК спектроскопии. Полученные результаты позволили сделать вывод, что эти соединения представляют собой двойные полифосфаты кальция–аммония с различным соотношением кальция и аммония и различной кислотностью. Представляет интерес фаза, присутствующая в продукте термообработки смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 95 °С. Основные рефлексы на ее рентгенограмме соответствуют межплоскостным расстояниям соединения

$\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Однако идентификация данного соединения по ИК спектру осложняется присутствием фосфата карбамида.

Закключение. На основании полученных данных можно сделать вывод, что при термообработке исследуемых систем имеют место следующие химические превращения:

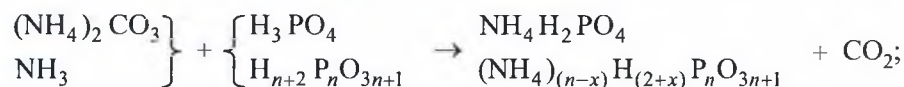
разложение дигидрофосфата кальция: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

гидролиз карбамида: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;

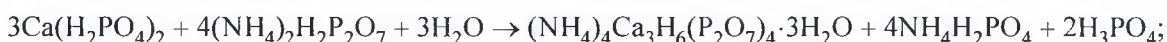
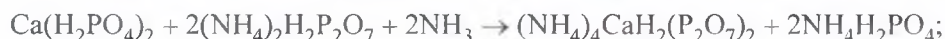
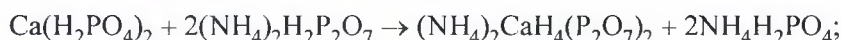
разложение карбамида: $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$;

поликонденсация ортофосфорной кислоты: $n\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$;

взаимодействие карбоната аммония и аммиака с орто- и полифосфорными кислотами:

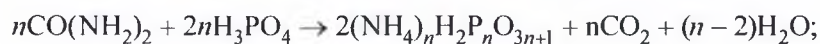
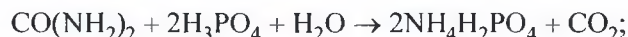


реакции обменного взаимодействия:

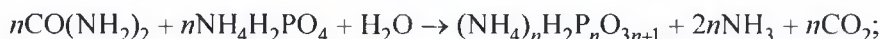


Не исключено образование указанных выше продуктов без предварительного разложения исходных веществ, в частности,

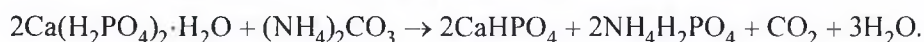
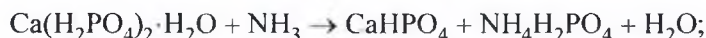
взаимодействием карбамида с ортофосфорной кислотой:



взаимодействием карбамида с дигидрофосфатом аммония:



взаимодействием дигидрофосфата кальция с продуктами, образующимися в результате превращений карбамида:



Очевидно, что аналогичные реакции будут протекать на стадии сушки карбамидсодержащих суперфосфатных и аммофосных суспензий при получении комплексных NP и NPK удобрений на основе кислотного разложения фосфатного сырья с введением карбамида в качестве азотсодержащего компонента. В зависимости от технологических параметров процесса сушки, а также количества исходного карбамида возможно получение удобрений с регулируемым содержанием водорастворимых, лимоннорастворимых и полимерных форм фосфора, а также содержащих азот в медленнорастворимых формах.

Литература

1. Дормешкин О. Б. и др. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 3–8.
2. Дормешкин О. Б., Воробьев Н. И. // Вестн. Белнефтехима. 2007. № 3. С. 50–57.
3. Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975.
4. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
5. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982.
6. Жарский И. М., Воробьев Н. И., Мельникова Р. Я. и др. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии. Мн.: ФФИ, 1996.

7. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1987.
8. Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970.
9. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988.
10. Frazier A. W., Lehr J. R., Smith J. P. // J. Agricult. Food Chem. 1964. Vol. 12, N 3. P. 198–201.

O. B. DORMESHKIN, N. I. VOROBIOV, G. H. CHERCHES, A. N. GAVRILUK

**INVESTIGATION OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS UNDER HEATING IN SYSTEMS:
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$**

Summary

Chemical transformations under heating in urea-containing systems formed in production of complex fertilizers, such as $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, have been studied. It can be concluded from the results, that these transformation include calcium dihydrophosphate decomposition, urea hydrolysis, urea decomposition, *ortho*-phosphoric acid polycondensation, as well as reactions of ammonium carbonate and ammonia with *ortho*- and (poly)phosphoric acids, and exchange reactions. Urea reactions with *ortho*- and (poly)phosphoric acids and ammonium dihydrophosphate, as well as calcium dihydrophosphate reactions with products of urea transformations, also cannot be excluded.