

УДК 546.35:536.495

Г. І. Каричковська

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ НЕРОЗЧИННОГО У ВОДІ КАЛІЙ ПОЛІФОСФАТУ

У вивченні конденсованих фосфатів важливе місце відводиться калій поліфосфату $(KPO_3)_n$. Способи одержання поліфосфатів базуються на нагріванні калій дигідрогенортофосфату (KH_2PO_4) при високій температурі. Склад продуктів поліконденсації залежить від температури і часу нагрівання. Термографічні дослідження підтвердили, що утворення калій поліфосфату починається при температурі $200^\circ C$ з утворенням $K_2H_2P_2O_7$ як проміжного продукту. В температурному інтервалі $225\text{--}250^\circ C$ проходить плавлення кристалів KH_2PO_4 , що приводить до зменшення поверхні і утворення щільної плівки, яка сповільнює процес виділення води і утворення поліфосфатів.

Встановлено, що одержання поліфосфатів проходить під час нагрівання калій дигідрогенортофосфату при температурі $225^\circ C$ та додаванні до нього карбаміду в різних співвідношеннях. Швидкість процесу конденсації KH_2PO_4 зростає з підвищенням температури, в результаті чого утворюються трифосфати, тетрафосфати і інші високомолекулярні олігофосфати, розчинні у воді, що не містять атомів Нітрогену, так як при високій температурі вони розкладаються з виділенням CO_2 , H_2O и NH_3 . Із збільшенням маси доданого карбаміду в продуктах реакції зростає кількість нерозчинного у воді калій поліфосфату $(KPO_3)_n$ і зменшується кількість інших фосфатів.

Ключові слова: калій поліфосфат, карбамід, температура і час нагрівання, конденсовані фосфати.

Вступ

Процес конденсації KH_2PO_4 досить складний і з підвищенням температури його швидкість зростає. Він починається при температурі $166^\circ C$ з утворення калій дифосфату; при підвищенні температури до $200^\circ C$ утворюються трифосфати, тетрафосфати і інші високомолекулярні поліфосфати. За даними різних авторів процес дегідратації починається при різних температурах. Нашими дослідженнями встановлено, що при $200^\circ C$ чистий KH_2PO_4 перетворюється на $(KPO_3)_n$ [1]. Протягом 2.5 годин утворюється 2.5%, а за 75 годин – 34% нерозчинного у воді калій поліфосфату.

Важливе значення у дослідженні процесу конденсації KH_2PO_4 має виявлення впливу різних добавок на його термічну дегідратацію. Досліджено вплив $NH_4H_2PO_4$ на термічну дегідратацію калій дигідрогенортофосфату [1–3].

При взаємодії карбаміду з калій дигідрогенфосфатом у різних співвідношеннях утворюються сполуки, до складу яких входить Нітроген, Фосфор і Калій [2]. Такі сполуки можна використовувати як мінеральні добрива.

Метою досліджень є вивчення кінетики взаємодії карбаміду з KH_2PO_4 у різних співвідношеннях і визначення складу продуктів реакції при температурі $225^\circ C$.

Методика досліджень

Методом гравіметричного аналізу визначили процентний вміст нерозчинного калій поліфосфату у зразках. З допомогою хроматографічного аналізу визначали якісний склад розчинних поліфосфатів у зразках після нагрівання при $225^\circ C$.

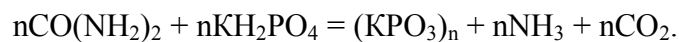
Для проведення досліджень використовували двічі перекристалізований KH_2PO_4 і карбамід марки ч.д.а.

Розраховані кількості калій дигідрогенортофосфату і карбаміду, розчиняли в мінімальній кількості води, яку потім випаровували з розчину, а одержані кристали висушували при 120°C . Після охолодження зразки кристалічної речовини подрібнювали, пропускали через сито з розміром отворів 0.25 мм і зберігали над P_2O_5 .

Для досліджень брали зразки чистого KH_2PO_4 та KH_2PO_4 з додаванням карбаміду в таких співвідношеннях:

- 1) KH_2PO_4 ;
- 2) 99.5 мол. % KH_2PO_4 і 0.5 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 3) 99 мол. % KH_2PO_4 і 1 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 4) 97 мол. % KH_2PO_4 і 3 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 5) 95 мол. % KH_2PO_4 і 5 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 6) 50 мол. % KH_2PO_4 і 50 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Для встановлення початку і кінця процесу конденсації зразків KH_2PO_4 з карбамідом їх поміщали в піч при 225°C і в ході термічного розкладу зважували. Зміна маси зразків проходила до повного їх розкладу і виділення CO_2 , NH_3 і H_2O . Після закінчення процесу конденсації зразок діставали з печі, охолоджували, подрібнювали і проводили гравіметричний і хроматографічний аналізи. Для гравіметричного дослідження відбирали зразок масою 3 г , клали в тигель і поміщали в муфельну піч, температура якої становила 225°C з коливанням $\pm 1^\circ\text{C}$. Тигель з досліджуваним зразком підвішували до аналітичних терезів і в процесі розкладу зважували до постійної маси, що вказувало на кінець виділення CO_2 , NH_3 і H_2O , а значить, і припинення реакції. Нагрівання зразка проводили протягом 50 год . При цих умовах реакція проходила за такою схемою:



Результати та їх обговорення

У табл. 1 наводяться результати виділення газоподібних продуктів реакції між калій дигідрогенортофосфатом і карбамідом при температурі 225°C протягом п'яти годин. За результатами досліджень встановлено, що процес термічного розкладу зразків найактивніше проходить протягом перших двох годин, при подальшому нагріванні цей процес сповільнюється.

Таблиця 1

Масова частка виділеного CO_2 , NH_3 і H_2O при 225°C , %

Час, год	KH_2PO_4	99.5% KH_2PO_4 і 0.5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99% KH_2PO_4 і 1% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	97% KH_2PO_4 і 3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	95% KH_2PO_4 і 5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	50% KH_2PO_4 і 50% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1	20	30	33	36	50	84
2	27	35	35	60	63	89
3.3	27	35	35	62	64	90
5	27	35	35	62	64	95

Найбільше газоподібних продуктів за цей час виділяється із суміші калій дигідрогенортофосфату і карбаміду у співвідношенні, що складається з 50% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 50% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, найменше їх виділяється із суміші з 99.5% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 0.5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Таблиця 2

Утворення нерозчинного калій поліфосфату із зразків чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ та з додаванням карбаміду при температурі 225 °С, %

Час нагрівання, год.	$\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	99.5% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 0.5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 1% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	97% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	95% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	50% $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ і 50% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1/3	немає	немає	немає	немає	сліди	2.4
2/3	немає	немає	немає	2.0	5.7	41.5
1	сліди	немає	немає	9.0	13.5	61.2
2	7.9	сліди	3.4	50.8	51.4	70.5
3	13.6	2.0	7.5	58.0	56.3	70.8
5	25.6	10.8	19.1	66.3	61.2	71.5
7	29.1	14.3	23.0	67.0	63.9	75.1
13	31.2	22.1	27.6	69.0	66.5	78.1
24	31.9	22.3	30.9	70.8	73.2	79.2
48	31.9	39.7	34.7	72.5	74.6	81.9

Кількість нерозчинних поліфосфатів залежить від часу нагрівання і кількості доданого карбаміду (табл. 2). Найбільше нерозчинного поліфосфату утворилося у зразках з додаванням 3; 5 і 50 мол. % карбаміду. За 48 годин утворюється 72,5; 74.6 і 81.9% нерозчинного калій поліфосфату, а у зразках з чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ та з додаванням 0.5 і 1.0 мол. % карбаміду за цей же проміжок часу утворилося, відповідно 31.9; 39; 34.7 % $(\text{KPO}_3)_n$. Це можна пояснити тим, що при нагріванні калій дигідрогенортофосфату з додаванням 0.5 і 1.0 мол.% карбаміду проходить спікання, яке сповільнює швидкість процесу термічного розкладу, а у зразках з 3; 5 і 50 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ виділяється велика кількість газоподібних речовин (CO_2 , NH_3 і H_2O), які перешкоджають спіканню.

Для визначення складу продуктів термічного перетворення одержані зразки поміщали в муфельну піч при 225 °С, витримуючи відповідний проміжок часу, потім діставали з печі, охолоджували, подрібнювали, зважували, розчиняли у воді, фільтрували на фільтрі Гуча і визначали вміст нерозчинного поліфосфату. Якісний склад розчинних фосфатів визначали хроматографічним методом, за результатами якого встановлено, що склад зразків, одержаних із чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ та $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ з додаванням карбаміду, нагрітих при 225 °С, різний. Так, поліконденсація чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ проходить з утворенням проміжних продуктів ди-, три і тетраметафосфатів, які утворюються уже за 40 хвилин нагрівання і зникають протягом 12 годин. Через 2 години нагрівання утворюються високомолекулярні олігофосфати, розчинні у воді. Склад продуктів нагрівання, одержаних із сумішей калій дигідрогенортофосфату з додаванням 0.5–3 мол. % карбаміду, майже однаковий за 5, 7 і 48 годин нагрівання. В продуктах реакцій містяться ди-, три-, і тетраметафосфати, але відсутні олігофосфати. У зразку з додаванням 5 мол. % карбаміду ди- і трифосфати існують протягом 3-х годин, а у зразку з 50 мол.% карбаміду низькомолекулярні поліфосфати існують протягом 1 години, а олігомери присутні протягом 48 годин нагрівання.

Висновки

Склад продуктів поліконденсації залежить від кількості доданого карбаміду та часу нагрівання, що підтверджено хроматографічними та гравіметричними дослідженнями.

Із збільшенням маси доданого карбаміду до калій дигідрогенортофосфату в результаті реакції зростає кількість одержаного нерозчинного у воді калій поліфосфату $(\text{KPO}_3)_n$, який утворюється при дегідратації KN_2PO_4 і поліконденсації його з карбамідом.

Продукти розкладу KN_2PO_4 при додаванні карбаміду не містять атомів Нітрогену, так як при високій температурі суміш розкладається з утворенням CO_2 , H_2O , NH_3 і $(\text{KPO}_3)_n$.

Список використаної літератури

1. Коваль В. А. Влияние добавки аммоний диводородфосфата на процесс поликонденсации калий диводородфосфата при 200 °С / В. А. Коваль // Ж. неорг. хим. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1727–1731.
2. Домбровський Н. М. Влияние различных факторов на процесс полимеризации триметафосфата калия в твердом состоянии / Н. М. Домбровский, В. А. Коваль // Неорг. матер. – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 738–741.
3. Домбровський Н. М. О влиянии различных факторов на процесс поликонденсации монокалий фосфата в растворе / Н. М. Домбровский, В. А. Коваль // Ж. прикл. хим. – 1975. – Т. XLVIII, Вып. 3. – С. 561–565.

Одержано редакцією	10.12.2012
Прийнято до публікації	18.01.2013

Аннотация. Каричковская Г. И. Влияние различных факторов на процесс образования нерастворимого в воде полифосфата калия. В изучении конденсированных фосфатов важное место занимает полифосфат калия $(\text{KPO}_3)_n$. Способы получения полифосфатов базируются на нагревании калий дигидрогенортофосфата (KN_2PO_4) при высокой температуре. Состав продуктов поликонденсации зависит от температуры и времени нагревания. Термографические исследования подтвердили, что образование полифосфата калия начинается при температуре 200 °С с образованием $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ как промежуточного продукта. В температурном интервале 225–250 °С проходит плавление кристаллов KN_2PO_4 , что приводит к уменьшению поверхности и образованию твердой пленки, которая замедляет процесс выделения воды и образование полифосфатов.

Установлено, что получение полифосфатов происходит при нагревании калий дигидрогенортофосфата при температуре 225 °С и добавлении к нему карбамида в различных соотношениях. Скорость процесса конденсации KN_2PO_4 возрастает с повышением температуры, в результате чего образуются трифосфаты, тетрафосфаты и другие высокомолекулярные олигофосфаты, растворимые в воде, не содержащие атомов азота, так как при высокой температуре эти соединения разлагаются с выделением CO_2 , H_2O и NH_3 . С увеличением массы добавленного карбамида в продуктах реакции возрастает количество нерастворимого в воде полифосфата калия $(\text{KPO}_3)_n$ и уменьшается количество других фосфатов.

Ключевые слова: полифосфат калия, карбамид, температура и время нагревания, конденсированные фосфаты.

Summary. Karychkovska G. I. Influence of different factors on the process of water-insoluble potassium polyphosphate formation. *Potassium polyphosphate $(KPO_3)_n$ plays an important role in the study of condensed phosphates. The preparation methods of polyphosphates are based on high-temperature heating of potassium dihydrogen orthophosphate. The composition of the polycondensation products depends on the temperature and heating time. The thermographic studies proved that the formation of potassium polyphosphate begins at the temperature of 200 °C with the formation of $K_2H_2P_2O_7$ as the reaction intermediate. In the temperature range of 225–250 °C the melting of KH_2PO_4 occurs, which leads to decrease of the surface and solid film formation with subsequent inhibition of the process of water removal and polyphosphates formation.*

It has been found out that the preparation of polyphosphates is proceeding under the heating of potassium dehydrogenorthophosphate at 225 °C and addition of carbamide in different ratios. The rate of KH_2PO_4 condensation increases with the temperature rising. As a result the triphosphates, tetraphosphate and others high molecular oligophosphates are formed. They are water-soluble and nitrogen-free species because of their high-temperature decomposition with subsequent evolution of CO_2 , H_2O and NH_3 . As the amount of added carbamide rises, the quantity of water-insoluble potassium phosphates $(KPO_3)_n$ in the reaction products increases too, while the amounts of others phosphates are decreased.

Keywords: *potassium phosphates, carbamide, temperature and heating time, condensation, phosphates.*