

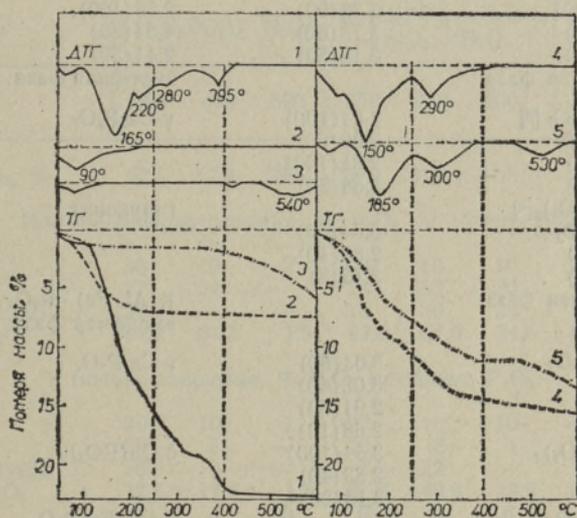
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СМЕСЯХ ДИГИДРО- ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ С КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТОЙ И ГЛАУКОНИТОМ

В процессе кислотно-термической переработки природных фосфатов при содержании в них или при добавлении к ним кремнезема и силикатов (нефелина, глауконита, форстерита) происходит взаимодействие последних с продуктами дегидратации дигидрофосфата кальция. В настоящей статье представлены результаты изучения термических превращений в смесях $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и глауконитом $[\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})\text{Fe}^{2+}\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2]$ до температуры 600 °С.

Использовали химический, термический (дериватограф МОМ, ВНР), рентгенофазовый (Дрон-3М, СоК α) и хроматографический методы анализа. Для хроматографического анализа на бумаге полимерные фосфаты переводили в раствор с помощью ионного обмена на катионите Dowex 50W [1].

В экспериментах использовали $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации ч. д. а. (CaO — 21,94%, P_2O_5 — 55,35%, H_2O — 22,71%); аморфную $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (SiO_2 — 93,20%, H_2O — 6,80%), приготовленную путем осаждения ее из раствора силиката натрия соляной кислотой, фильтрации, промывки осадка до исчезновения в фильтрате хлорид-ионов и высушивания при 90 °С до постоянной массы; глауконит Маардуского месторождения (SiO_2 — 51,06%, Fe_2O_3 — 20,84%, Al_2O_3 — 10,67%, K_2O — 8,98%, H_2O — 5,60% и др.).

Смеси с соотношением масс 1:1 и их компоненты по отдельности нагревали в печи дериватографа (навеска 2 г) в воздушной среде до заданной температуры со скоростью 2,5 град/мин.



Термограммы: 1 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — глауконит, 4 — смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1:1), 5 — смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ глауконит (1:1).

Динамический нагрев со скоростью 2,5 град/мин в открытом тигле (1000 мг).

Данные термического анализа (рисунок) показывают, что кремневая кислота и глауконит оказывают значительное влияние на дегидратацию $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Так, до 250°C чистый $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет до 71% воды, смесь с глауконитом — до 66% и смесь с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — до 60% от воды, содержащейся в чистой соли. Тем не менее дегидратация смесей заканчивается на $20\text{--}30^\circ\text{C}$ раньше, чем чистого $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Дифрактограммы смесей, нагретых до температур, выбранных на основании термического анализа, имеют сложный характер и содержат большое число пиков, причем часть из них теряется из-за присутствия аморфного вещества. Идентифицированные соединения приведены в табл. 1. Существенных отличий на дифрактограммах нагретых смесей и их водонерастворимых остатков не наблюдается.

Данные хроматографического анализа по определению полифосфатного состава водорастворимых и ионообменнорастворимых фосфатов, а также результаты анализа на содержание водорастворимых P_2O_5 , CaO и K_2O показывают, что при нагреве до 250°C относительное содержание монофосфата в смеси с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в 2 раза выше, чем в чистом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хотя водорастворимость фосфатов для смеси на 11,8% ниже (табл. 2). Отсюда следует, что образующаяся при дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фосфорная кислота [4] взаимодействует с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

Таблица 1

Основной состав нагретых смесей по данным рентгенофазового анализа

Температура, $^\circ\text{C}$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1)		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{глауконит}$ (1 : 1)		
	Соединение	Характерные d , Å (I/I_0)	Соединение	Характерные d , Å (I/I_0)	
250	CaHPO_4 [2]	2,96(100)	CaHPO_4	2,96(100)	
		3,37(90)			3,37(60)
		3,35(70)			3,35(60)
		3,35(75)			
	$\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [2]		глауконит		
		3,33(100)	2,59(100),	2,59(40)	
		3,73(60)	4,54(80)	4,54(30)	
400		3,18(50)	2,41(50)	2,41(25)	
	аморфная фаза		аморфная фаза		
	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [2]	3,04(100)	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3,04(100)	
		3,08(60)			3,08(80)
		2,91(100)			2,91(100)
		2,68(20)			2,68(30)
	$\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ [2]		глауконит	2,59(40)	
	3,54(100)		4,54(70)		
	2,83(30)		2,41(30)		
600		3,15(5)	$\text{K}(\text{Al}, \text{Fe}) \cdot \text{P}_2\text{O}_7$	2,92(100)	
	аморфная фаза		аморфная фаза	4,19(30)	
	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3,04(80)	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3,04(70)	
		3,08(40)			3,08(50)
		2,91(80)			2,91(100)
		2,68(10)			2,68(20)
	$\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$	3,54(100)	$\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$	3,54(50)	
		2,83(40)			2,83(30)
		3,15(20)			3,15(30)
	$x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ [3]		$\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})\text{P}_2\text{O}_7$		
	3,53(100)	2,92(100)	2,92(100)		
	2,78(45)	3,92(45)	3,92(20)		
	3,94(40)	4,19(15) [2]	4,19(30)		
аморфная фаза	2,78(10)				

что препятствует протеканию процесса поликонденсации фосфатов. После нагрева в смесях остается CaHPO_4 — другой продукт диспропорционирования $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Возможно образование фосфатов кремния [3].

При нагреве с 250 до 600 °С содержание монофосфатов уменьшается, особенно в продуктах нагрева чистой соли. Появление в нагретых смесях $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (табл. 1) вызвано дегидратацией CaHPO_4 . В смеси с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нагретой до 400 °С, содержание дифосфата составляет 30% от общего P_2O_5 , в то время как в чистом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — лишь 24%. Содержание высокополимерных фосфатов (нерастворимых при ионном обмене) составляет в смеси с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 33%, а в чистой соли — 65,7% от общего P_2O_5 . При нагреве до 600 °С эта разность возрастает еще больше (табл. 2) — часть P_2O_5 связывается в виде фосфатов кремния (табл. 1). Доказательством тому служит уменьшение мольного соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ в водорастворимой части нагретых смесей.

В смеси с глауконитом картина превращений при дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ аналогична. В смеси, нагретой до 250 °С, содержание водорастворимого монофосфата в 1,5 раза меньше, чем ионообменно-растворимого. Рентгенофазовым анализом установлено наличие CaHPO_4 (табл. 1). На реакцию продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с глауконитом указывает также повышение доли водорастворимого K_2O с 1,8 до 9,1% отн., чего нет при прокаливании только глауконита.

При нагреве смеси с глауконитом до 400 °С доля дифосфатов увеличивается с 10 до 30% отн., тогда как в чистом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ она уменьшается на 3% отн. При этом содержание ионообменно-нерастворимых полифосфатов в смеси убывает. Уменьшение растворимости фосфатов в продуктах нагрева при температурах от 400 до 600 °С связано с кристаллизацией полифосфатов. В образцах, нагретых до 600 °С, высокополимерные фосфаты составляют 99,1% для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 54,2% для смеси с глауконитом (от общего содержания фосфатов). В смеси установлено образование смешанных фосфатов типа $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})\text{P}_2\text{O}_7$

Таблица 2

Состав продуктов дегидратации

Образец	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{глауконит}$		
	250	400	600	250	400	600	250	400	600
Температура, °С	250	400	600	250	400	600	250	400	600
Содержание P_2O_5 , %	62,5	67,8	69,5	29,9	31,2	31,5	29,1	30,2	31,0
Ионообменнорастворимые, % P_2O_5 от общего P_2O_5									
Монофосфат	30	10	2	60	10	10	60	3	6
Дифосфат	27	24	—	13	30	20	10	30	30
Полифосфаты ($n \geq 3$)	27	—	—	10	30	25	15	30	10
Сумма раств. P_2O_5	84,4	34,3	1,9	82,9	67,0	54,6	85,1	62,8	45,8
Водорастворимые, % P_2O_5 от общего P_2O_5									
Монофосфат	30	10	1	50	10	10	40	5	2
Дифосфат	20	5	—	10	8	4	10	7	—
Полифосфаты ($n \geq 3$)	20	3	—	1	22	—	15	5	—
Сумма раств. P_2O_5	72,6	17,9	1,1	61,0	40,8	13,6	65,8	17,1	2,5
K_2O , отн. %	0	0	0	0	0	0	9,1	5,6	3,9
CaO , отн. %	62,9	6,5	1,0	56,0	25,2	3,9	32,8	14,6	1,5
Мольное соотношение $\text{CaO} + \text{K}_2\text{O}$									
P_2O_5	0,87	0,37	0,95	0,92	0,62	0,40	0,50	0,86	1,01

(табл. 1). Как известно, превращения в структуре глауконита при прокаливании протекают выше 300 °С [5].

Таким образом, из полученных данных вытекает, что аморфная кремневая кислота и глауконит взаимодействуют с промежуточными продуктами дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Образуются новые соединения (фосфаты кремния, смешанные фосфаты калия, алюминия и железа), в связи с чем изменяется ход дегидратации и поликонденсации фосфатов. Содержание высокополимерных фосфатов в продуктах дегидратации смесей меньше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейдерма М. А., Пылдме Ю. Х. Состав продуктов термической дегидратации монокальцийфосфата // Ж. неорганической химии, 1976, 21, № 1, 10—15.
2. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds // Chem. Eng. Bull., 1967, N 6.
3. Мальшиков А. Е. Синтез соединений $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, VI и $5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ и исследование их методом ИК-спектроскопии // Ж. неорганической химии, 1987, 32, № 10, 2370—2374.
4. Эдукас А. Т., Ваймакис Т. Х. Механизм дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Ж. неорганической химии, 1987, 32, № 10, 2351—2357.
5. Севастьянова А., Ряни А., Тарлаков Ю., Сендюров М. Изучение изменения структуры и окраски глауконита при его термической обработке // Сб. тр. НИПИ силикатобетон (Таллинн), 1974, № 8, 32—44.

Таллинский технический университет

Поступила в редакцию
14/II 1990

Kaia TÕNSUAADU, Mihkel VEIDERMA, Merike PELD

MUUTUSED KALTSIUMDIVESINIKFOSFAADI SEGUEDES RÄNIHAPPE JA GLAUKONIIDIGA KUUMUTAMISEL

Reageerides kuumutamisel $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehüdratatsiooniproduktidega, muudavad $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ja glaukonit oluliselt dehüdratatsiooni käiku ja saadava produkti koostist. Algstaadiumis (kuni 250 °C) dehüdratatsioon aeglustub. H_3PO_4 reageerib lisanditega. Selle tulemusel lisanduvad peale CaHPO_4 ja polüfosfaatide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ga segusse räni-fosfaadid ning glaukoniidiga segusse Al-, K- ja Fe-fosfaat. Osa dehüdratatsiooniprodukte on amorfisel kujul. Vee eraldumine lõpeb temperatuuril 380—400 °C, s. t. 20—30 °C varem kui $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -s. Kuumutamisel üle 400 °C toimub amorfsete ühendite kristalliseerumine. Segude kuumutusproduktides (600 °C) on fosfaatide summaarne polümeerisatsiooniaste väiksem kui $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puhul.

Kaia TÕNSUAADU, Mihkel VEIDERMA and Merike PELD

THERMAL CHANGES IN THE MIXTURES OF CALCIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE WITH SILICIC ACID AND GLAUCONITE

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and glauconite reacting on heating with the products of the dehydration of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ substantially change the course of dehydration and the composition of the product. At the beginning (up to 250 °C) dehydration proceeds more slowly. H_3PO_4 interacts with impurities forming siliconphosphates in the mixture with $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and Al-, K-, Fe-phosphates in the mixture with glauconite in addition to CaHPO_4 and calciumpolyphosphates. Some of the dehydration products are in an amorphous form. The liberation of water from the mixtures stops at 380—400 °C, i. e. at a 20—30 °C lower temperature than from $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On heating above 400 °C the amorphous compounds crystallize. The total degree of polymerization in heated mixtures is lower than in case of pure calcium polyphosphate.