

О.П.Перепелиця, Т.В.Петренко, Б.С.Хоменко, М.М.Лазаренко**ВЗАЄМОДІЯ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ З КАРБОНАТНИМ ОСАДОМ**

Методами хімічного аналізу вихідних реактивів, рН-метрії фільтраційних розчинів, термогравіметрії та рентгенофазового аналізу вивчено взаємодію фосфатної кислоти з промисловим карбонатним осадом. Встановлено природу сполук в отриманих повітряно-сухих, прожарених при 660 і 850 °С, сумішах продуктів реакції. Визначено температури їх дегідратації, взаємодії і фазових переходів. Показано, що одержані результати можуть бути використані в процесі створення технології переробки карбонатного осаду на фосфатні добрива.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, карбонатний осад, фосфатна кислота, термогравіметрія.

ВСТУП. Реакції утворення фосфатів кальцію використовують у виробництві фосфатних добрив — преципітату CaHPO_4 і подвійного суперфосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [1, 2] та ін. У зв'язку з цим науковий інтерес представляють реакції і продукти взаємодії промислового карбонатного осаду з фосфатною кислотою (літературні дані відсутні). Але відомо, що як сам карбонатний осад [3, 4], так і його суміші з фосфатними добривами [5, 6] покращують якість ґрунтів. У роботах [7, 8] повідомлено про біологічну активність сумішей, одержаних взаємодією промислового карбонатного осаду з фосфатною кислотою. Але хімічна суть процесу і склад продуктів даної реакції не досліджені.

Враховуючи актуальність проблеми утилізації карбонатного осаду як промислового відходу, у даній роботі поставлена мета вивчити таку взаємодію, а також утворені в результаті цієї взаємодії речовини.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Як вихідні речовини використані карбонатний осад встановленого хімічного складу [7], фосфатна кислота, магній хлорид гексагідрат і розчин амоніаку, всі реактиви кваліфікації ч.д.а. Концентрацію фосфатної кислоти у вихідному розчині визначали осадженням NH_4MgPO_4 з наступним прожарюванням.

Для визначення рН фільтраційних розчинів застосовували рН-метр типу И-160 МИ, прокалібрований по трьом буферним розчинам з рН 4.7, 6.86, 9.18, похибка у визначенні рН не перевищувала ± 0.1 . Термогравіметричний аналіз здійснено на дериватографі Q-1500-D системи Паулік–Паулік–Ердей, наважки мали масу $0.2 \cdot 10^{-3}$

кг і поміщались у платинові та корундові тиглі, швидкість нагрівання — 0.167 град/с, ДТА — 250, ДТГ — 500. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконаний на установці ДРОН-3М з мідним випромінюванням і комп'ютерною реєстрацією рентгенограм.

Для дослідження взаємодії карбонатного осаду та фосфатної кислоти готували серію проб, у яких до наважок карбонатного осаду масою 0,001 кг приливали змінні об'єми водного розчину фосфатної кислоти з концентрацією 2.11 моль/л. Після цього загальний об'єм сумішей доводили водою до 0.050 л. Задане співвідношення $[\text{CaCO}_3]$ (в карбонатному осаді, далі — в к.о.): $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ змінювалось від 1.00:0.17 до 1.00:3.00. Реакційні суміші витримували при кімнатній температурі протягом 30 днів, осади відфільтровували, якщо на поверхні гетерогенних сумішей був гель, то його відділяли перед фільтруванням. Протягом цього часу за сумішами вели спостереження, розмішуючи їх через 4–5 днів. Помічено, що утворені у даній серії проб осади неоднорідні за кольором, а на поверхні розчинів, де зазначене вихідне співвідношення було більше 1:2, утворювався шар гелю. Після його відділення від розчину і висушування на повітрі з нього виділено пектиноподібну масу з невеликим виходом від маси карбонатного осаду. Отже, використання водного розчину фосфатної кислоти не дає можливість виділити чистий пектин [9] із промислового карбонатного осаду.

У відфільтрованих від осадів розчинах вимірювали рН. На графіку залежності рН розчинів від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3]$ в

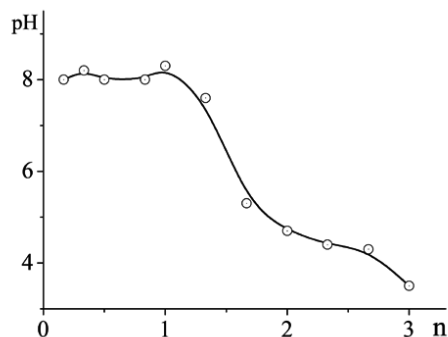


Рис. 1. Залежність рН фільтрату сумішей кальційкарбонатного осаду і фосфатної кислоти від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (n).

к.о.): $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ при зазначеному співвідношенні, рівному 1:1.62, спостерігається характерний перегин в області від рН 7.6 до 5.8. Це свідчить про утворення продуктів взаємодії різної природи (рис. 1). Цілком очевидно, що таке нестехіометричне значення співвідношення є наслідком утворення суміші декількох фосфатів кальцію. Якщо врахувати, що рН є і кількісною характеристикою залишкової концентрації іонів $[\text{H}^+]$, то тут спостерігається обмеження методу залишкових концентрацій Н.В.Тананаєва для встановлення природи осадів, утворених у гетерогенних багатокомпонентних системах. Навіть екстремальні точки на кривих залежності різних характеристик гетерогенних систем при стехіометричних співвідношеннях вихідних компонентів не є достатнім доказом утворення в осаді індивідуальної хімічної сполуки.

Для встановлення хімічної природи осадів у дослідженій серії проб додатково проводили взаємодію карбонатного осаду і фосфатної кислоти при вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=3:2$ (відповідає утворенню в осаді $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:1$ ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2$ ($\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Вихідний карбонатний осад і одержані продукти взаємодії сушили на повітрі, потім прожарювали при 660°C (при цій температурі, за даними термогравіметричного аналізу, зразки повністю зневоднюються) та 850°C . Всі ці зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА). Рентгенограми досліджених зразків сумішей осадів наведені на рис. 2, РФА виконано з використанням даних робіт [10–12]. На рентгенограмах повітряно-сухого і

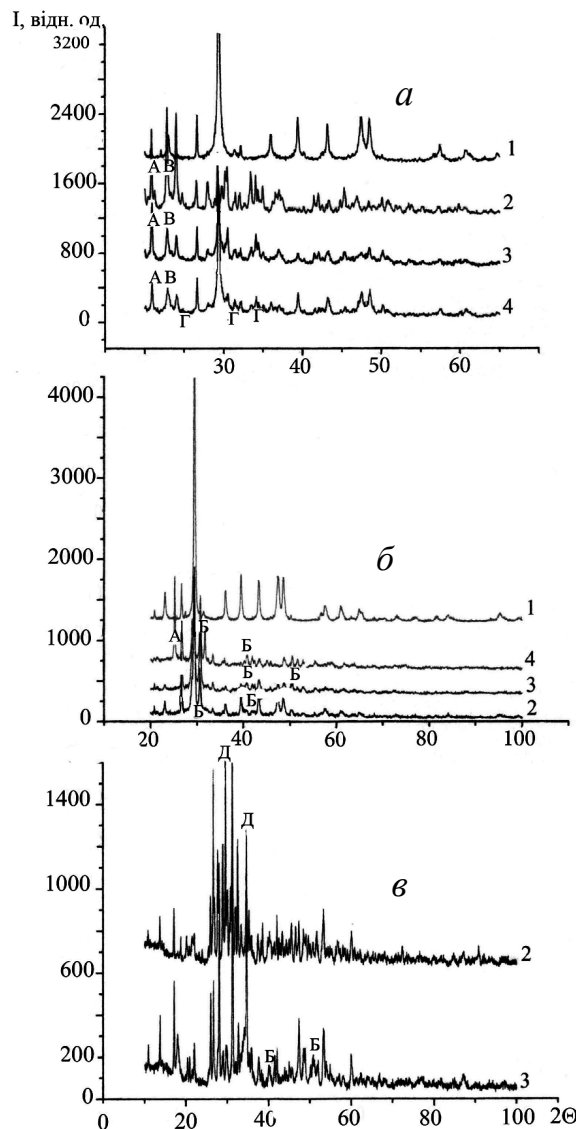


Рис. 2. Рентгенограми карбонатного осаду (1) і одержаних сумішей фосфатів: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2), CaHPO_4 (3), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (4), відповідно А — CaHPO_4 , Б — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, В — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Г — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Д — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (безводний). Повітряно-сухі зразки (а), витримані при 660°C (б) та 850°C (в).

прожареного при температурі 660°C карбонатного осаду проявляються лінії лише однієї фази — ромбодричного CaCO_3 .

Різниця між формою ліній рентгенограм обох зразків полягає лише в тому, що основи ліній рентгенограм повітряно-сухого зразка помітно розширені і частково розщеплені, що є наслідком пониження симетрії кристалічної ґрат-

ки. В обох зазначених зразках інші рентгеноактивні фази не виявлені, що підтверджує результати авторів роботи [12].

На рентгенограмах повітряно-сухих сумішей продуктів взаємодії карбонатного осаду і розчину фосфатної кислоти при всіх зазначених заданих співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}] : [\text{H}_3\text{PO}_4]$ реєструються лінії CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (цієї сполуки порівняно мало), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тобто тільки неорганічні сполуки утворюють щонайменше чотирикомпонентну систему, не враховуючи органічної складової — пектину, солей кальцію з органічними кислотами та ін. Виходячи з інтенсивності основних ліній рентгенограм (рис. 3, 4), у сумішах продуктів реакції відмічається зменшення CaCO_3 і збільшення вмісту $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при зростанні концентрації фосфатної кислоти у вихідних сумішах, лінії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ реєструються в усіх трьох зразках як домішки. Отже, в дослідних умовах

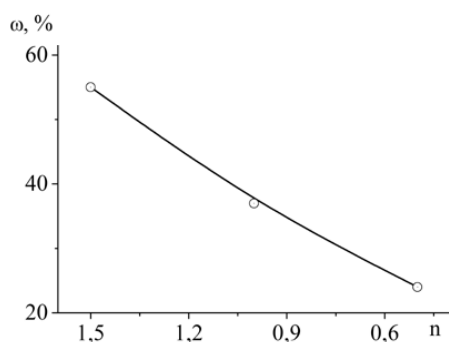


Рис. 3. Залежність вмісту непрореагованого CaCO_3 (у складі карбонатного осаду) від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3] : [\text{H}_3\text{PO}_4]$ (повітряно-сухі зразки). Відносна похибка РФА — $\pm 10\%$.

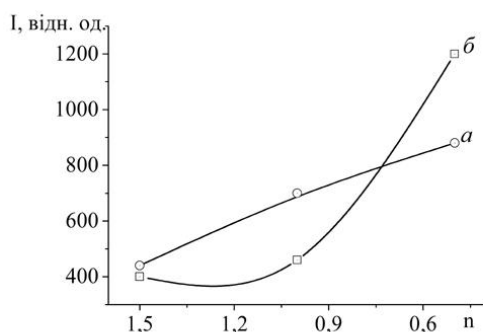
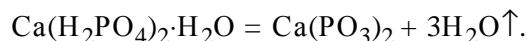
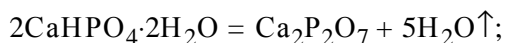


Рис. 4. Залежність відносної інтенсивності основних ліній рентгенограм $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ (у к.о.)}] : [\text{H}_3\text{PO}_4]$ (повітряно-сухі зразки).

основними продуктами реакції є $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ці сполуки розчинні у воді ґрунтів, що позитивно впливає на ріст сільськогосподарських культур [7]. Утворення фосфатів кальцію саме такого складу пояснюється високою стійкістю іонів $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ та HPO_4^{2-} , для яких константи дисоціації відповідно рівні $6,2 \cdot 10^{-8}$ і $5 \cdot 10^{-13}$, тоді як для H_3PO_4 — $7,1 \cdot 10^{-3}$ [13]. З іншого боку, карбонатний осад має густину менше 2 г/см^3 , а тому під час взаємодії створюються локальні зони з підвищеним вмістом фосфатної кислоти, що в свою чергу також сприяє утворенню не середньої, а кислих солей. РФА продуктів взаємодії карбонатного осаду і фосфатної кислоти, витриманих при 660°C протягом години, вказує на вміст у них CaCO_3 і продуктів термічного розкладу $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, які утворюються за реакціями:



При вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}] : [\text{H}_3\text{PO}_4]$ 3:2 і 1:1 у продуктах термічного розкладу є CaCO_3 і $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а для вихідного співвідношення 1:2 додатково з'являється ще і $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. У зразках сумішей продуктів реакції, які прожарені при 850°C , при вихідному співвідношенні $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}] : [\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2$ ідентифіковані лінії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а при вихідному співвідношенні 1:1 — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Зразок при вихідному співвідношенні 1:2 за цієї температури розтоплювався з утворенням суміші продуктів, найімовірніше, триклинної сингонії. На рис. 5 наведені дериватограми усіх трьох досліджених сумішей (вихідні співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}] : [\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2; 1:1; 1:2$). На кривих ДТА всіх трьох зразків є ендоефекти з мінімумами при $111\text{--}117^\circ\text{C}$, які викликані відщепленням слабозв'язаної (адсорбційної) води і другий, менший за площею, ендоефект при $167\text{--}172^\circ\text{C}$, що утворився внаслідок втрати кристалізаційної води; третій (при $310\text{--}320^\circ\text{C}$) і четвертий ($417\text{--}428^\circ\text{C}$) ендоефекти відповідають вигоранню домішок органічних речовин, які залишаються після дії фосфатної кислоти на карбонатний осад.

На кривих ДТА сумішей продуктів, одержаних при всіх трьох вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}] : [\text{H}_3\text{PO}_4]$, є ендоефекти з мінімумами при $590\text{--}621^\circ\text{C}$, їх походження можна по-

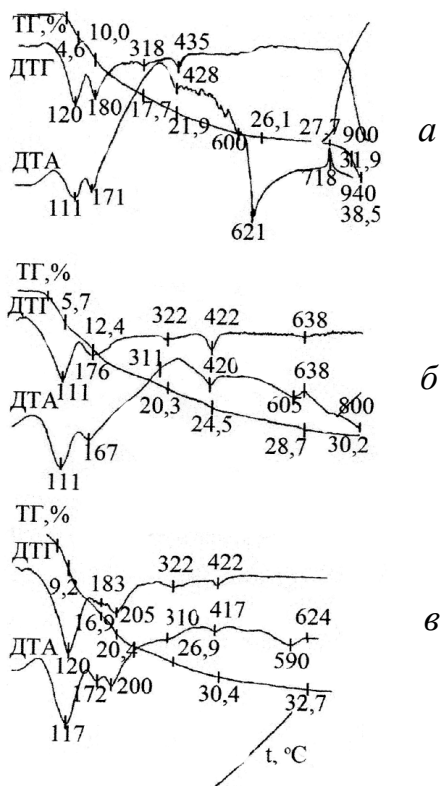


Рис. 5. Дериватограми сумішей, одержаних взаємодією карбонатного осаду і фосфатної кислоти, при їх вихідному співвідношенні $[\text{CaCO}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=3:2$ (а); $1:1$ (б); $1:2$ (в).

яснити фазовим переходом $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, що утворюється внаслідок термічного розкладу CaHPO_4 . Екзоэффект на кривій ДТА з максимумом при 718°C суміші, одержаної за умови вихідного співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=3:2$, з одного боку, відповідає початку взаємодії $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і CaCO_3 за реакцією: $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2\uparrow$ (це підтверджує і крива ТГ після 725°C), а з іншого — фазовому перетворенню $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. На кривій ДТА суміші продуктів, одержаних при вихідному співвідношенні $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2$, при 200°C з'являється додатковий ендоефект, який викликаний термічним розкладом значної маси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. У сумішах продуктів реакції, отриманих при вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ $3:2$ і $1:1$, цієї сполуки рентгенографічно виявлено менше, тому при такій же температурі на відповідних кривих ДТА спостерігається лише плече.

Підсумовуючи отримані результати вивчен-

ня взаємодії карбонатного осаду і фосфатної кислоти, термічного розкладу кислих фосфатів, а також утворення орто-, ди- і метафосфатів кальцію, необхідно зазначити, що вони узгоджуються з даними роботи [10]. Виконана робота доводить, що карбонатний осад може використовуватись не тільки у цукровій промисловості [14], але й у інших галузях, наприклад, у виробництві фосфатних добрив.

ВИСНОВКИ. Методом рН-метрії фільтратів, термогравиметрії та РФА сумішей продуктів реакції досліджено взаємодію карбонатного осаду з водним розчином фосфатної кислоти і встановлено природу сполук у сумішах кінцевих продуктів, біологічна активність яких пов'язана з вмістом у них розчинних у воді фосфатів кальцію — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вивчена взаємодія має практичне значення для створення хімічної технології переробки промислових карбонатних осадів на фосфатні добрива.

РЕЗЮМЕ. Методами химического анализа исходных реактивов, рН-метрии фильтрационных растворов, термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучено взаимодействие фосфорной кислоты с промышленным карбонатным осадком. Установлена природа соединений в полученных воздушно-сухих, прокаленных при 660 и 850°C , смесях продуктов реакции. Определены температуры их дегидратации, взаимодействия и фазовых переходов. Показано, что полученные результаты могут быть использованы в процессе создания технологии переработки карбонатного осадка в фосфатные удобрения.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, карбонатный осадок, фосфатная кислота, термогравиметрия.

SUMMARY. Methods of chemical analysis of initial reagents, pH-measurement of filter solutions, thermogravimetry and X-ray diffraction are studied the interaction inter phosphoric acid and industrial carbonate precipitation. The nature of the compounds are installed in obtained of the dry air, calcined at 660 and 850°C the reaction product mixture. The temperatures of dehydration, interaction and phase transitions are determined. It is shown that the obtained results can be used in the process of creation of technology for recycling of carbonate precipitation on the phosphate fertilizers.

Keywords: X-ray analysis, carbonate sediment, phosphoric acid, thermogravimetry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений -М.: Химия, 1987.
2. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л.Кнунянц. -М.: Совет. энциклопедия, 1983.
3. Зариняк А.С., Сипко А.О., Гончарук Г.С. та ін. // Зб. наук. праць ІБК і ЦБ НАН України. -2012. -№ 13. -С. 316—322.
4. Мазур Г.А., Сімачинський В.М., Медвідь Ю.Г. та ін. // Зб. наук. праць Ін-ту землеробства УААН. -1998. -Вип.1. -С. 3—9.
5. Сипко А.О. // Цукрові буряки. -2014. -№ 2. -С. 17—20.
6. Трофимов И.Г., Ступина Л.А., Толстов М.В. и др. // Вестн. Алтайск. гос. аграрн. ун-та. -2006. -№ 4 (24). -С. 10—13.
7. Перепелиця О.П., Самчук А.І., Пищай І.Я. та ін. // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 3-4. -С. 88—91.
8. Пат. 103568, Україна, МПК C05D 7/00; C01B 25/32. -Опубл. 25.10.2013; Бюл. № 20.
9. Донченко Л.В., Карпович Н.С., Симхович Е.Г. Производство пектина / Под ред. Н.С.Карповича. -Кишинев: Штиинца, 1993.
10. Плохих Н.В., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. -2013. -**58**, № 10. -С. 1289—1297.
11. Картоотека ASTM, США.
12. Классен В.К., Классен А.Н., Беляева М.В. и др. // Успехи совр. естествознания. -2009. -№ 5. -С. 23—26.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1979.
14. Бобровник Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве -Киев: Высш. шк., 1994.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 03.07.2015