

DOI: 10.15593/2224-9400/2022.1.03

УДК 631.859.12;66.094.8

**А.И. Сумич, В.В. Шевчук, Н.Д. Медведева,
К.В. Сак, Т.П. Соколова**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ KH_2PO_4 В СИСТЕМЕ $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$

Исследовано изменение состава жидкой и твердой фаз в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ при прямом (к раствору, содержащему H_3PO_4 и K_2SO_4 , прибавляется 25%-я суспензия Ca(OH)_2) и обратном (к 25%-й суспензии Ca(OH)_2 прибавляется раствор, содержащий H_3PO_4 и K_2SO_4) смешении реагентов в области температур 40–80 °С. Показано, что при прямом смешении реагентов по мере увеличения pH до 2,0–4,0, степень осаждения Ca^{2+} в зависимости от температуры снижается с 74–92 до 70–86 %, что обусловлено образованием более растворимого $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$. При этом степень осаждения SO_4^{2-} -анионов в результате образования осадка, состоящего из $\text{K}_2\text{SO}_4\text{·CaSO}_4\text{·2H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{·5CaSO}_4\text{·2H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\text{·nH}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$), повышается с 73–83 до 78–85 %. С увеличением pH более 4,0 происходит нейтрализация ортофосфорной кислоты по второй и третьей ступеням и выпадение осадка, состоящего из CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В результате этого степень осаждения Ca^{2+} повышается до 90–99 %, а степень осаждения SO_4^{2-} -анионов вследствие распада двойных солей сульфата калия и кальция и насыщения жидкой фазы по K_2SO_4 снижается до 20–60 %. При обратном смешении реагентов по мере снижения pH происходит выпадение осадка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и взаимодействие его с ортофосфорной кислотой с образованием гидро- и дигидрофосфатов кальция. В результате этого степень осаждения Ca^{2+} понижается со 100 до 92 %. При этом степень осаждения SO_4^{2-} -анионов вследствие образования $\text{K}_2\text{SO}_4\text{·CaSO}_4\text{·2H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{·5CaSO}_4\text{·2H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\text{·nH}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$) повышается с 16 до 84 %. Отмечено, что при повышении температуры с 40 до 80 °С происходит сужение области молярных соотношений $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ и pH, отвечающих нейтрализации ортофосфорной кислоты по трем ступеням.

Ключевые слова: получение дигидрофосфата калия, осаждение сульфата кальция, нейтрализация ортофосфорной кислоты.

**A.I. Sumich, V.V. Shevchuk, N.D. Medvedeva,
K.V. Sak, T.P. Sokolova**

The Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Belarus

**STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS
OCCURRING AT OBTAINING OF KH_2PO_4
IN $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ SYSTEM**

The change in the composition of the liquid and solid phases in the $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ system at direct (25% suspension of Ca(OH)_2 is added to solution containing H_3PO_4 and K_2SO_4) and reverse mixing (solution containing H_3PO_4 and K_2SO_4 is added to 25 % suspension of Ca(OH)_2) of the reagents was investigated at 40–80°C. It was shown that the degree of precipitation Ca^{2+} decreases from 74–92 % to 70–86 % (depending on temperature) as pH increases to 2.0–4.0 at direct mixing of reagents. It is related with the formation of more soluble $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ in the system. The degree of the precipitation of SO_4^{2-} -anions increases from 73–83 to 78–85 % as a result of the formation of $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$). With an increase of pH more than 4.0, orthophosphoric acid is neutralized in the second and third stages, and CaHPO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitate. As a result, the degree of precipitation of Ca^{2+} increases to 90–99 %, and the degree of precipitation of SO_4^{2-} -anions decreases to 20–60 % due to the decomposition of double salts and saturation of the liquid phase with potassium sulfate. With reverse mixing of the reagents, as the pH decreases, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitates and interacts with phosphoric acid to form calcium hydro- and dihydrogen phosphates. As a result, the degree of the precipitation of Ca^{2+} decreases from 100 to 92%. In this case, the degree of precipitation of SO_4^{2-} -anions increases from 16 to 84% due to the precipitation of $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$). It is noted that as the temperature rises from 40 to 80°C, the range of molar ratios of $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ and pH which correspond to the neutralization of orthophosphoric acid in three steps, narrows.

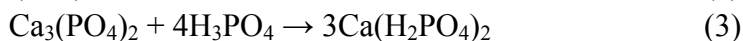
Keywords: production of potassium dihydrogen phosphate, precipitation of calcium sulfate, neutralization of orthophosphoric acid.

Дигидрофосфат калия – кислая соль ортофосфорной кислоты, которая находит широкое применение как комплексное водорастворимое удобрение в тепличном хозяйстве. В соответствии с [1–4] в качестве калийсодержащего сырья для получения KH_2PO_4 обычно используют KOH , K_2CO_3 или KCl . Чаще всего производство дигидрофосфата калия базируется на переработке хлорида калия, который является продуктом переработки сильвинита, карналлита и в сравнении с другими выщеперечисленными соединениями имеет более низкую стоимость. В то же время в качестве калийсодержащего сырья может использоваться и сульфат калия, образующийся при переработке полигалитовых и полиминеральных калийсодержащих руд.

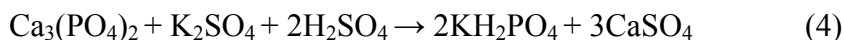
Сведения о физико-химических основах получения KH_2PO_4 из сульфата калия малочисленны. Все известные способы основаны на осаждении сульфат-ионов дигидрофосфатом кальция в системе $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ согласно реакции



Образующуюся суспензию далее фильтруют, полученный раствор KH_2PO_4 подвергают выпарке с кристаллизацией твердого продукта дигидрофосфата калия. Чистота полученного таким путем KH_2PO_4 определяется степенью осаждения катионов Ca^{2+} и анионов SO_4^{2-} по реакции (1). Дигидрофосфат кальция обычно получают путем разложения фосфоритов серной кислотой в соответствии с реакциями [5, 6]:



Таким образом, суммарное уравнение получения дигидрофосфата калия можно выразить в следующем виде:



Авторы [7, 8] предлагают проводить процесс (4) при 60–80 °С и рН 3,5–4,6 и молярном соотношении $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 0,8–1,2. Повышение температуры более чем 80 °С может привести к образованию метафосфата калия, а повышение рН системы до значений выше 4,6 – к кристаллизации наряду с KH_2PO_4 и двухзамещенной соли K_2HPO_4 [7]. Использование в качестве фосфорсодержащего сырья фосфоритов обуславливает загрязнение конечного продукта ионами тяжелых металлов, а также фторид-ионами. Такой монофосфат калия при растворении в воде может образовывать дисперсные системы и, следовательно, не может применяться в тепличном хозяйстве.

Сравнительно более чистый продукт может быть получен при использовании в качестве кальцийсодержащего реагента – извести или мела, а фосфорсодержащего реагента – термической ортофосфорной кислоты. Так, в соответствии с патентом [9] дигидрофосфат калия получают разложением карбоната кальция кислотным раствором, содержащим H_3PO_4 и K_2SO_4 . Авторы приводят лишь последовательность проведения отдельных стадий процесса, физико-химические основы получения KH_2PO_4 не обсуждаются.

Целью данной работы явилось исследование физико-химических превращений, протекающих при получении KH_2PO_4 в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть. Исходными реагентами служили фосфорнокислый калийсульфатсодержащий раствор, приготовленный насыщением раствора ортофосфорной кислоты сульфатом калия, и 25%-я суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Исходный раствор готовили исходя из растворимости сульфата калия в растворах ортофосфорной кислоты при исследуемых температурах [10]. Содержание воды в данном растворе при 40, 60 и 80 °С соответственно составляло 68,1; 59,2 и 49,0 мас.%, молярное соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ во всех опытах равнялось 2,0, что соответствует стехиометрии согласно реакции



Смешение реагентов осуществляли двумя способами: *прямое смешение* – к фосфатсульфатсодержащему раствору добавляли 25%-й $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и *обратное смешение* – к 25%-й суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ добавляли фосфатсульфатсодержащий раствор.

О ходе и характере физико-химических превращений в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_2\text{O}$ судили по изменению pH, а также на основании результатов химического анализа жидкой и твердой фаз образующейся гетерогенной системы. Измерение водородного показателя в системе проводили с помощью pH-метра Mettler-Toledo AG 8603 (Switzerland) при 40, 60 и 80 °С. С целью исключения испарения воды и изменения в результате этого концентрации компонентов системы, взаимодействие реагентов проводили в трехгорлой колбе с обратным холодильником при непрерывном перемешивании. Добавление реагентов при *прямом* и *обратном* смешении осуществляли в течение 45 ± 5 мин. Содержание калия в жидкой и твердой фазах определяли методом пламенной фотометрии [11], сульфатов – комплексонометрическим методом в соответствии с [12], кальция – комплексонометрическим методом в присутствии индикатора хром темно-синего [13], P_2O_5 – фотокolorиметрическим методом [14]. Фазовый состав твердой фазы в исследуемой системе устанавливали с помощью рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Степень осаждения ионов Ca^{2+} ($x_{\text{Ca}^{2+}}$) и SO_4^{2-} ($x_{\text{SO}_4^{2-}}$) рассчитывали по формулам:

$$x_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}^0 - n_{\text{Ca}^{2+}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}^0} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

$$x_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}^0 - n_{\text{SO}_4^{2-}}}{n_{\text{SO}_4^{2-}}^0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где $n_{\text{Ca}^{2+}}^0$ и $n_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ – количество моль Ca^{2+} и SO_4^{2-} , соответственно, поступающее с исходными реагентами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и фосфорнокислым калий-сульфатсодержащим раствором; $n_{\text{Ca}^{2+}}$ и $n_{\text{SO}_4^{2-}}$ – количество моль Ca^{2+} и SO_4^{2-} в жидкой фазе после взаимодействия реагентов в системе K_2SO_4 – H_3PO_4 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – H_2O .

Результаты и их обсуждение. При добавлении к раствору, содержащему ортофосфорную кислоту и сульфат калия, суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$, происходят одновременно нейтрализация H_3PO_4 с образованием дигидрофосфат-анионов и взаимодействие Ca^{2+} с SO_4^{2-} с образованием малорастворимого сульфата кальция. При этом рН системы растет и при молярных соотношениях $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4$, равных 0,4–0,9, что отвечает 20–60%-му избытку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ согласно уравнению (5), наблюдается скачок рН от 1,8 до 4,0 на кривой титрования при 40 °С (рис. 1). Накопление в жидкой фазе CaSO_4 приводит к снижению растворимости сульфата калия и его кристаллизации в виде двойных солей состава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так, согласно результатам рентгенофазового анализа осадки (рис. 2, а), образующиеся при рН 2,3–2,4 и молярных соотношениях $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,4–0,5 состоят в основном из $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рефлексы, отвечающие данной кристаллической фазе, на рентгенограмме наиболее интенсивны. Согласно результатам химического анализа содержание калия и кальция в пересчете на K_2O и CaO в составе данной твердой фазы находится на уровне 15–17 и 16–18 мас.%, соответственно, сульфатов в пересчете на SO_3 – 14–17 мас.%. Также отмечаются малоинтенсивные пики, характерные для CaHPO_4 , содержание которого в пересчете на P_2O_5 составляет 2–3 мас.%. Таким образом, массовая доля SO_4^{2-} -ионов в жидкой фазе снижается с 8,3 до 0,70–0,81 мас.%, а степень их осаждения возрастает до 83–85 % (таблица). При этом массовая доля Ca^{2+} возрастает с 0,19 до 0,41 мас.%, а степень осаждения уменьшается с 92 до 86 %.

Дальнейшее добавление суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обуславливает повышение рН (см. рис. 1) и при молярных соотношениях $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{P}_3\text{PO}_4$ 1,0–1,1 (рН 4,3–4,7) наблюдается второй скачок, отвечающий нейтрализации ортофосфорной кислоты по второй ступени с образованием в системе HPO_4^{2-} -анионов.

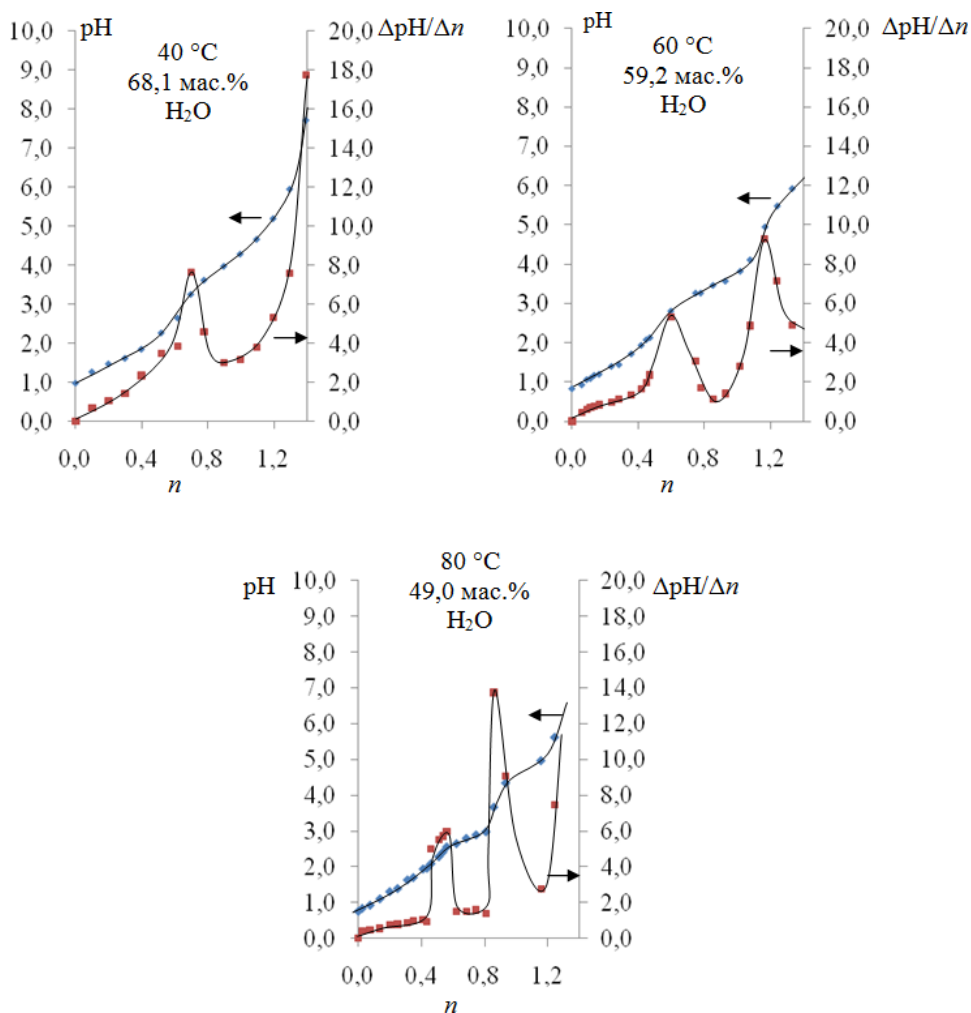
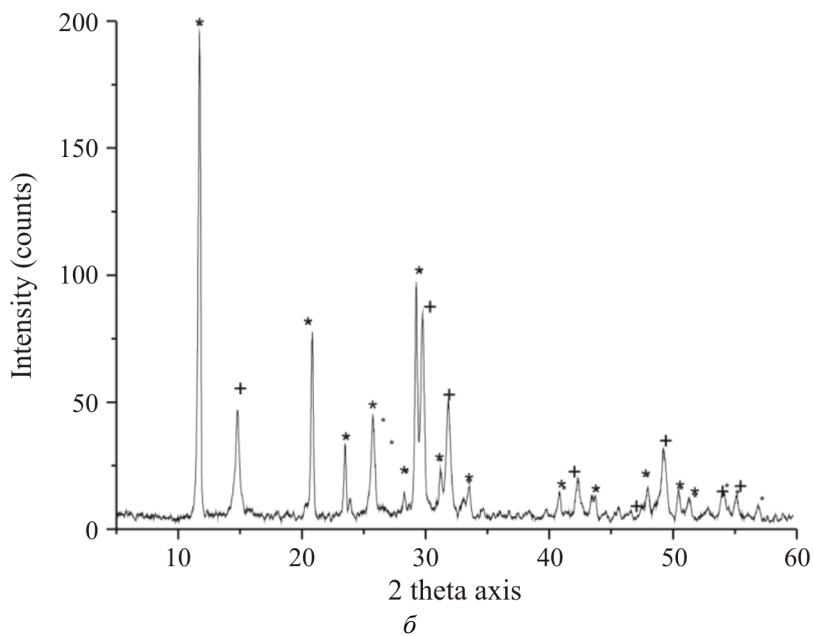
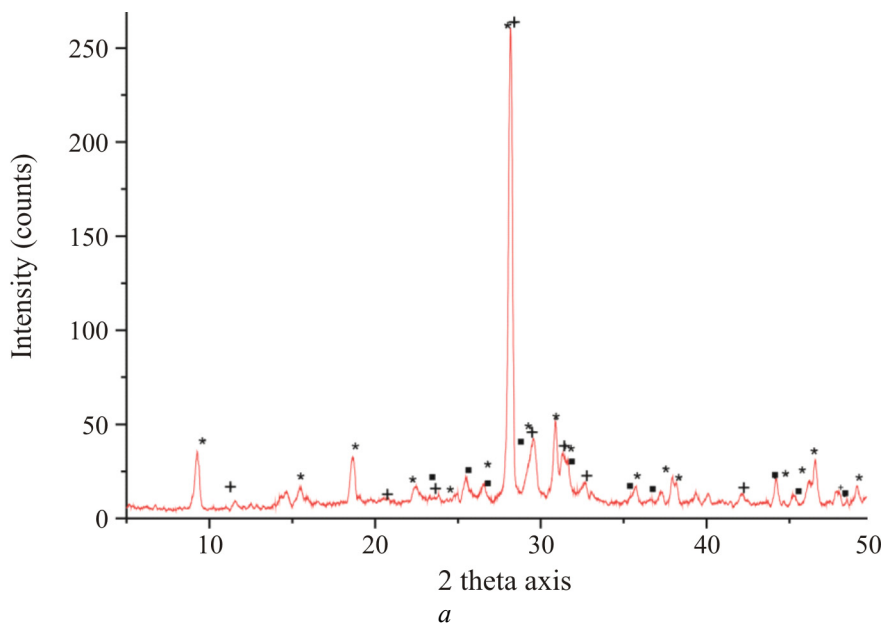


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые титрования в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ при прямом смешении реагентов; n – молярное соотношение $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$

В результате в системе образуется менее растворимый, чем сульфат кальция, гидрофосфат кальция. Содержание Ca^{2+} в жидкой фазе при этом снижается с 0,41 до 0,11 мас.%, а степень осаждения данных ионов повышается с 86 до 97 %. Снижение концентрации ионов кальция приводит к снятию пересыщения по $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и распаду двойной соли, ранее выпавшей в осадок, на K_2SO_4 и CaSO_4 . В результате этого массовая доля SO_4^{2-} -анионов повышается с 0,70 до 1,48 мас.%, а степень их осаждения снижается с 85 до 68 %. Согласно результатам рентгенофазового анализа осадки, образующиеся при данных условиях, состоят преимущественно из смеси $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 (рис. 2, б).



* $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$; + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; ■ $CaHPO_4$

Рис. 2. Рентгенограммы осадка, полученного в системе $K_2SO_4-H_3PO_4-Ca(OH)_2-H_2O$ при прямом смешении реагентов при pH 2,3–2,4 (а) и pH 4,3–4,7 (б)

Степень осаждения ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в зависимости от условий осаждения в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$

Номер опыта	Условия опытов							Результаты исследования				
	Состав исходного калий-фосфорсодержащего раствора, мас. %				рН осаждения	Молярное соотношение		Температура, °С	Содержание в жидкой фазе, мас. %		Степень осаждения, %	
	K_2SO_4	H_3PO_4	H_2O	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (мол.)		$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$)	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{SO}_4$ ($\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$)		Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
<i>Прямой порядок смешения реагентов</i>												
1	15,0	16,9	68,1	2,0	2,65	0,59	1,18	40	0,19	0,81	92	83
2					3,48	0,72	1,45		0,41	0,70	86	85
3					4,21	0,95	1,90		0,11	1,48	97	68
4	19,2	21,6	59,2		1,98	0,39	0,78	60	0,39	1,72	83	73
5					2,35	0,55	1,10		0,58	1,45	81	78
6					3,33	0,78	1,55		0,78	1,39	81	79
7	24,0	27,0	49,0		1,97	0,44	0,87	80	0,66	1,77	74	75
8					2,46	0,54	1,07		1,04	1,16	70	85
9					3,43	0,83	1,65		0,31	2,19	91	59
10					4,91	1,16	2,31		0,09	4,91	99	21
<i>Обратный порядок смешения реагентов</i>												
11	19,2	21,6	59,2	2,0	6,00	2,30 (0,43)	4,60 (0,22)	60	0	3,92	100	16
12					5,03	1,53 (0,65)	3,06 (0,33)		0	1,41	100	45
13					4,09	1,04 (0,97)	2,05 (0,49)		0,29	1,36	97	70
14					2,77	0,63 (1,59)	1,66 (0,60)		0,34	1,21	96	71
15					2,32	0,57 (1,75)	1,14 (0,88)		0,61	0,83	92	84

Рефлексы, отвечающие двойным солям сульфата калия и кальция, малоинтенсивны. В соответствии с результатами химического анализа содержание калия в пересчете на K_2O не превышает 3–4 мас.%, в то время как массовая доля кальция в пересчете на CaO находится на уровне 30–31 мас.%, а сульфатов в пересчете на SO_3 – 41–42 мас.%. Аналогичные закономерности нейтрализации фосфорнокислого калийсульфатсодержащего раствора наблюдаются и при температурах 60, 80 °С. Отличительной особенностью процесса является сужение интервалов как рН, так и молярных соотношений n , при которых происходит нейтрализация ортофосфорной кислоты по первой, второй и третьей ступеням (см. рис. 1). Так, при 60 °С нейтрализация ортофосфорной кислоты по первой ступени происходит при молярных соотношениях $n = 0,36...0,85$ в области рН 1,9–3,3, а при 80 °С – при $n = 0,43...0,62$ в области

pH 1,93–2,64. Второй скачок pH при 60 °C приходится на область молярных соотношений $n = 0,93 \dots 1,33$ (pH 3,57–5,92), а при 80 °C – $n = 0,81 \dots 1,16$ (pH 2,97–4,96). Третий скачок pH (в области исследуемых молярных соотношений n), характеризующий образование в системе ортофосфат-анионов, отмечается лишь при 80 °C при $n \geq 1,16$. Незначительное смещение и сужение скачков pH на кривых титрования обусловлено изменением температуры проведения процесса и концентрации компонентов системы за счет снижения содержания в системе H₂O.

При обратном смешении реагентов физико-химические превращения в системе K₂SO₄–H₃PO₄–Ca(OH)₂–H₂O протекают в щелочной области при избытке Ca(OH)₂ (рис. 3).

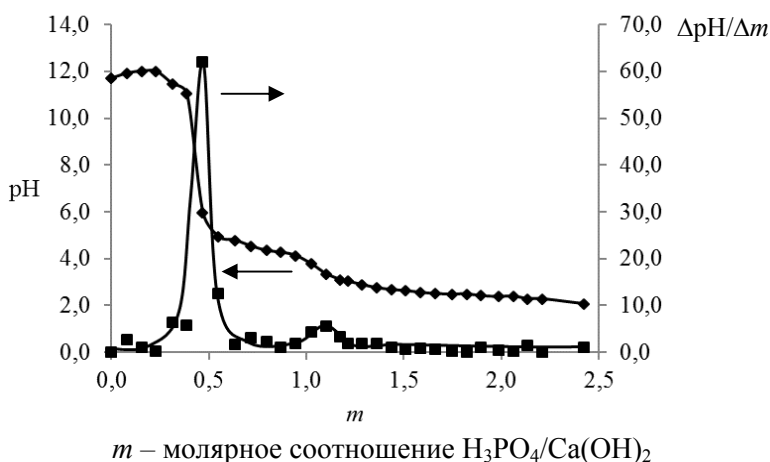


Рис. 3. Интегральная и дифференциальная кривые титрования в системе K₂SO₄–H₃PO₄–Ca(OH)₂–H₂O при обратном смешении реагентов (температура 60 °C)

По мере добавления к 25%-й суспензии Ca(OH)₂ фосфорнокислого калийсulfатсодержащего раствора происходит снижение pH системы в результате связывания гидроксид-ионов протонами ортофосфорной кислоты, накопление в жидкой фазе катионов K⁺, фосфат- и сульфат-анионов. При молярном соотношении H₃PO₄/Ca(OH)₂ m 0,3–0,6 наблюдается резкое снижение (скачок) pH с 12,0 до 4,9, которое обусловлено нейтрализацией ортофосфорной кислоты по третьей ступени с образованием в системе PO₄³⁻-анионов. Ортофосфат-анионы, реагируя с имеющимися в жидкой фазе катионами Ca²⁺, образуют нерастворимый осадок ортофосфата кальция. Поскольку ПР(Ca₃(PO₄)₂) гораздо меньше ПР(CaSO₄) [15], то в первую очередь осаждается ортофосфат

кальция. Согласно результатам химического анализа содержание CaO и P_2O_5 в образующемся осадке находится на уровне 40–45 и 30–35 мас.%. В результате протекания данных процессов массовая доля Ca^{2+} в жидкой фазе снижается до 0 мас.%, а степень их осаждения повышается до 100 % (см. таблицу).

С увеличением количества SO_4^{2-} , вводимого с фосфорнокислым калийсульфатсодержащим раствором, в жидкой фазе достигается насыщение и пересыщение по сульфату кальция с последующей его кристаллизацией. Содержание сульфатов в образующихся осадках в пересчете на SO_3 составляет 8,0–9,0 мас.%. Наряду с сульфатом кальция при данных условиях происходит и кристаллизация двойных солей сульфата калия и кальция. Массовая доля калия в осадках в пересчете на K_2O находится на уровне 5–6 мас.%. В результате этого содержание сульфат-анионов в жидкой фазе снижается с 3,92 до 1,41 мас.%, а степень их осаждения повышается с 16 до 45 % (см. таблицу).

При дальнейшем увеличении молярного соотношения m с 0,60 до 0,94 происходит незначительное понижение рН с 4,9 до 4,1 (см. рис. 3). Поступающая ортофосфорная кислота начинает взаимодействовать с ранее выпавшим в осадок $Ca_3(PO_4)_2$ с образованием более растворимых кислых фосфатов кальция. Вследствие этого массовая доля Ca^{2+} в жидкой фазе повышается до 0,29 мас.% (см. таблицу), а степень их осаждения понижается до 97 %. Содержание в образующемся осадке фосфатов в пересчете на P_2O_5 уменьшается с 30–35 до 28–29 мас.%. По мере насыщения жидкой фазы катионами Ca^{2+} , K^+ и SO_4^{2-} -анионами, степень пересыщения и количество выпавших в осадок сульфата кальция и двойной соли сульфата калия и кальция увеличивается, вследствие чего степень осаждения SO_4^{2-} -анионов повышается до 70 %, а их массовая доля снижается до 1,36 мас.% (см. таблицу). Как следует из результатов химического анализа осадков, содержание двойной соли по мере увеличения молярного соотношения m и снижения в результате этого рН системы, закономерно увеличивается. Так, с увеличением m с 0,43 до 0,97 и понижением при этом рН системы с 6,0 до 4,09 массовая доля K_2O в осадке увеличивается с 5–6 до 16–17 мас.%, а CaO – снижается с 40–45 до 20–25 мас.%.

В области молярных соотношений $m = 0,94...1,18$ отмечается небольшое падение рН (второй скачок) с 4,13 до 3,03 (см. рис. 3), характеризующее появление в системе HPO_4^{2-} -анионов в результате протекания реакции



Вследствие образования более растворимого, чем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидрофосфата кальция, содержание Ca^{2+} незначительно увеличивается с 0,29 до 0,34 мас.%, а степень осаждения понижается до 96 %. Массовая доля фосфатов в образующемся осадке снижается с 28–29 до 26–27 мас.% (в пересчете на P_2O_5). Количество сульфат-анионов, осаждающихся в виде двойной соли сульфата калия и кальция, увеличивается, и их массовая доля в жидкой фазе снижается с 1,36 до 1,21 мас.%, а степень осаждения повышается с 70 до 71 %. Содержание K_2O , CaO и SO_3 в образующейся твердой фазе составляет 18–19, 17–18 и 22–23 мас.%, соответственно.

Последующее добавление фосфорнокислого калийсульфатсодержащего раствора до молярного соотношения $m = 2,0 \dots 2,4$ приводит к медленному снижению pH с 3,03 до 2,07 (см. рис. 3). Увеличение содержания Ca^{2+} в жидкой фазе с 0,34 до 0,61 мас.% (см. таблицу) обусловлено образованием в системе $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, обладающего сравнительно более высокой растворимостью. Массовая доля фосфатов в образующихся при данных условиях осадках находится на уровне 17–18 мас.% (в пересчете на P_2O_5). Сравнительно более высокое содержание фосфатов, чем в случае прямого смешения реагентов, можно объяснить кинетическими особенностями взаимодействия ортофосфорной кислоты с образовавшимся предварительно $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, когда скорость процесса определяется диффузией реагентов к зоне реакции в системе Т–Ж. Увеличивающаяся степень пересыщения по двойной соли сульфата калия и кальция обуславливает более полное ее осаждение. Содержание K_2O , CaO и SO_3 в образующихся осадках составляет 19–20, 18–19 и 30–31 мас.%. Степень осаждения SO_4^{2-} из жидкой фазы повышается до 84–85 %, при этом остаточная массовая доля SO_4^{2-} -анионов составляет 0,70–0,83 мас.% (см. таблицу).

Заключение. Установлено, что при нейтрализации раствора, содержащего H_3PO_4 и K_2SO_4 , 25%-й суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до pH 2,0–4,0 (в зависимости от температуры), отвечающих образованию H_2PO_4^- -анионов в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_2\text{O}$, сульфат кальция осаждается преимущественно в виде двойных солей состава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем повышении pH происходит распад двойных солей сульфата калия и кальция и образование осадка, состоящего из $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$), CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

При обратном смешении реагентов (к 25%-й суспензии $Ca(OH)_2$ добавляется раствор, содержащий H_3PO_4 и K_2SO_4) в первую очередь в осадок выпадает ортофосфат кальция и при дальнейшем понижении рН системы до 2,0–3,0 происходит постепенное растворение $Ca_3(PO_4)_2$ под действием H_3PO_4 с образованием HPO_4^- и $H_2PO_4^-$ -анионов и осаждение сульфата кальция в виде $CaSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2$), $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot 2H_2O$. С увеличением температуры от 40 до 80 °С и уменьшением содержания воды в системе области рН и молярных соотношений $Ca(OH)_2/H_3PO_4$, при которых происходит ступенчатая нейтрализация ортофосфорной кислоты, сужаются.

Список литературы

1. Дормешкин О.Б., Воробьев Н.И., Шатило В.И. Безотходный технологический процесс получения бесхлорного водорастворимого комплексного удобрения на основе фосфата калия // *Химическая технология*. – 2014. – Т. 15, № 6. – С. 324–333.
2. Jančaitiene K., Šlikšiene R. Influence of the molar ratio of basic materials and temperature on production of potassium dihydrophosphate // *Chemija*. – 2014. – Vol. 25, no. 2. – P. 89–95.
3. Jančaitiene K. Sustainable technology of potassium dihydrogen phosphate production and liquid waste recovery: summary of doctoral dissertation. *Technological Sciences, chemical engineering (05T)* / Kaunas University of Technology. – Kaunas, 2017. – 36 p.
4. Process for the manufacture of monopotassium phosphate: pat. 4836995 USA, C01B25/30; C01B25/46; (IPC1-7): C01B15/16; C01B25/26 / Haifa Chemicals Ltd. (Haifa, IL), Manor Shalom, Pipko Grigori, Langham Adrian, Friedman Nitza, Steiner Amalia; application date 23.11.1988; publication date 06.06.1989.
5. Production process for producing food-grade monopotassium phosphate and dipotassium phosphate from phosphorite: pat. CN 107352522A, C01B25/30; C01B25/32 / LUFENG TIANBAO PHOSPHORUS CHEMICAL CO LTD, Su Yu, Zhou Rongchao, Zhou Rongmin, Peng Qiming; application date 18.07.2017; publication date 17.11.2017.
6. Monopotassium phosphate production method: pat. CN 106744764A, C01B25/30 / UNIV EAST CHINA SCIENCE & TECH; LOMON LAND AGRICULTURE CO LTD, Chen Kui, Zhou Xiaokui, Fang Wenhua, Wen Jun, Chen Xiang, Zhu Jiawen; application date 15.11.2016; publication date 31.05.2017.
7. Process for the manufacture of monopotassium phosphate: pat. 1326753 Canada, IPC C 01 B 25/30, C 01 B 25/301 / Menachem Bar-On, Alexander Iosef; application date 11.06.1986 ; publication date 08.02.1994.

8. Fertilizing composition and process for its preparation: pat. 128837 Israel, IPC C 05 B 11/04 / Rotem Amfert Negev LTD ; application date 04.03.1999 ; publication date 31.10.2001.

9. Method for preparing monopotassium phosphate with co-production of potassium-ammonium dihydrogen phosphate: pat. 108117054 China, IPC C 01 B 25/30, C 01 B 25/45, C 05 B 7/00 / Zhang Xiaoyan, Xiao Linbo, Dou Dejun, Jin Yanfeng, Liao Qishi; Hubei Sanning Chemical Industry Co., LTD; application date 18.12.2017; publication date 05.06.2018. LTD; application date 18.12.2017; publication date 05.06.2018.

10. Справочник по растворимости: в 3 т. / Всесоюз. ин-т науч.-техн. информ. АН СССР. – Л.; М.: (б. и.), 1961 – 1670. – Т. 3: Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. – Кн. 1. – Л.: Наука, 1969. – 347 с.

11. Цитович И.К. Курс аналитической химии: учеб. – 8-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2004. – 496 с.

12. Медведева А.П., Мазель М.И. О применении комплексонометрического определения сульфат-иона при анализе калийных солей и продуктов их переработки // Вестн. Акад. наук БССР. Сер. физ.-техн. наук. – 1961. – № 4. – С. 83–87.

13. Алексеев В.Н. Количественный анализ / под ред. П.К. Агасяна. – Изд. 4-е, перераб. – М.: Химия, 1972. – 504 с.

14. Методы анализа и контроля производства серной кислоты и суперфосфата / под ред. Б.В. Михальчука. – М.: Госхимиздат, 1955. – 144 с.

15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 4-е изд. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

References

1. Dormeshkin O.B., Vorob'ev N.I., SHatilo V.I. Bezothodnyj tekhnologicheskij process polucheniya beskhlorного vodorastvorimого kompleksного udobreniya na osnove fosfata kaliya [Waste-free technological process of obtaining chlorine-free water-soluble complex fertilizer on the basis of potassium phosphate]. *Himicheskaya tekhnologiya*, 2014, no. 6, vol. 15, pp. 324–333.

2. Jančaitiene K., Šlikšiene R. Influence of the molar ratio of basic materials and temperature on production of potassium dihydrophosphate. *Chemija*, 2014, No. 2., Vol. 25., P. 89–95.

3. Jančaitiene K. Sustainable technology of potassium dihydrogen phosphate production and liquid waste recovery. *Summary of doctoral dissertation. Technological Sciences, chemical engineering (05T)*: Kaunas University of Technology, Kaunas, 2017, 36 p.

4. Manor Shalom, Pipko Grigori, Langham Adrian, Friedman Nitzza, Steiner Amalia. Process for the manufacture of monopotassium phosphate, *pat.* 4836995, USA.

5. Su Yu, Zhou Rongchao, Zhou Rongmin, Peng Qiming. Production process for producing food-grade monopotassium phosphate and dipotassium phosphate from phosphorite, *pat.* 107352522A, China.

6. Chen Kui, Zhou Xiaokui, Fang Wenhua, Wen Jun, Chen Xiang, Zhu Jiawen. Monopotassium phosphate production method, *pat.* 106744764A, China.

7. Menachem Bar-On, Alexander Iosef. Process for the manufacture of monopotassium phosphate, *pat.* 1326753, Canada.

8. Rotem Amfert. Fertilizing composition and process for its preparation, *pat.* 128837, Israel.

9. Zhang Xiaoyan, Xiao Linbo, Dou Dejun, Jin Yanfeng, Liao Qishi. Method for preparing monopotassium phosphate with co-production of potassium-ammonium dihydrogen phosphate, *pat.* 108117054, China.

10. Trojnye i mnogokomponentnye sistemy, obrazovannye neorganicheskimy veshchestvami [Ternary and multicomponent systems formed by inorganic substances]. *Spravochnik po rastvorimosti*. Leningrad: Nauka, book 1, vol. 3, 347 p.

11. Citovich I. K. Kurs analiticheskoy himii [Analytical chemistry]. *Uchebnik*. Sankt-Peterburg: «Lan'», 2004. 496 p.

12. Medvedeva A. P., Mazel' M., I. O primeneniі kompleksnometricheskogo opredeleniya sul'fat-iona pri analize kalijnyh solej i produktov ih pererabotki [About using complexometric determination of sulfate ion at the analysis of potassium salts and products of their processing]. *Vesti akademii nauk BSSR*, 1961, no. 4, pp. 83-87.

13. Alekseev V. N. Kolichestvennyj analiz [Quantitative analysis]. Moscow: «Himija», 1972. 144 p.

14. Metody analiza i kontrolja proizvodstva sernoj kisloty i superfosfata [Methods of analysis and control of the production of sulphuric acid and superphosphate]. Moscow: «Goshimizdat», 1955. 144 p.

15. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoy himii [A manual of analytical chemistry]. Moscow: «Himija», 1971. 456 p.

Об авторах

Сумич Андрей Иванович (Минск, Беларусь) – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории минеральных удобрений ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, e-mail: sumich.andrey@gmail.com).

Шевчук Вячеслав Владимирович (Минск, Беларусь) – доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией минеральных удобрений ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, e-mail: shevchukslava@rambler.ru).

Медведева Наталья Дмитриевна (Минск, Беларусь) – научный сотрудник лаборатории минеральных удобрений ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, e-mail: nataly71@mail.ru).

Сак Кирилл Викторович (Минск, Беларусь) – младший научный сотрудник лаборатории минеральных удобрений ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, e-mail: sa4ela@gmail.com).

Соколова Татьяна Петровна (Минск, Беларусь) – младший научный сотрудник лаборатории минеральных удобрений ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, e-mail: sokol2tatiana@yandex.by).

About the authors

Andrey I. Sumich (Minsk, Belarus) – Ph.D. in Technical Sciences, Leading Researcher, Department of Mineral Fertilizers, State Scientific Institution “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganov Street, Minsk, BY-220072, Republic of Belarus, e-mail: sumich.andrey@gmail.com).

Vyacheslav V. Shevchuk (Minsk, Belarus) – Doctor of Technical Science, Associate Professor, Head of Department of Mineral Fertilizers, State Scientific Institution “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganov Street, Minsk, BY-220072, Republic of Belarus, e-mail: shevchukslava@rambler.ru).

Natal'ya D. Medvedeva (Minsk, Belarus) – Research Officer, Department of Mineral Fertilizers, State Scientific Institution “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganov Street, Minsk, BY-220072, Republic of Belarus, e-mail: nataly71@mail.ru).

Kirill V. Sak (Minsk, Belarus) – Research Assistant, Department of Mineral Fertilizers, State Scientific Institution “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganov Street, Minsk, BY-220072, Republic of Belarus, e-mail: sa4ela@gmail.com).

Tat'yana P. Sokolova (Minsk, Belarus) – Research Assistant, Department of Mineral Fertilizers, State Scientific Institution “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganov Street, Minsk, BY-220072, Republic of Belarus, e-mail: sokol2tatiana@yandex.by).

Поступила: 24.01.2022

Одобрена: 02.02.2022

Принята к публикации: 15.03.2022

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Исследование физико-химических превращений, протекающих при получении KH_2PO_4 в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ / А.И. Сумич, В.В. Шевчук, Н.Д. Медведева, К.В. Сак, Т.П. Соколова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2022. – № 1. – С. 36–51.

Please cite this article in English as:

Sumich A.I., Shevchuk V.V., Medvedeva N.D., Sak K.V., Sokolova T.P. Study of Physico-Chemical Transformations Occurring at Obtaining of KH_2PO_4 IN $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ System. *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, 2022, no. 1, pp. 36-51 (*In Russ*).