

УДК 631.85

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО P_2O_5 В ФОСФОМУКЕ

Суровая В.Э. к.х.н., Пилин М.О., Тихомирова А.В., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

В работе представлены результаты исследования определения водорастворимого P_2O_5 в фосфомуке, титриметрическим методом с хроматографическим разделением. Определен состав фосфомуки до и после обработки азотной кислотой 58%. Посчитано содержание водорастворимого оксида фосфора (V).

Фосфорсодержащие удобрения потребляют по всему миру, благодаря интенсификация отраслей сельского хозяйства [1].

Фосфорсодержащие удобрения улучшают качественные показатели сельскохозяйственных культур, а также повышают их стойкость к неблагоприятным климатическим условиям [2]. Фосфорные минеральные удобрения повышают объемы и качество урожая, ускоряют процессы роста растений и увеличивают их сопротивляемость неблагоприятным климатическим условиям.

Почвы Сибирского федерального округа характеризуются невысоким уровнем плодородия. Качество пахотных земель можно повысить за счет применения минеральных удобрений. Уровень урожайности находится в прямой зависимости от интенсивности применения удобрений. Потребности внутреннего рынка в фосфатных удобрениях удовлетворяются преимущественно за счет отечественного продукта [3].

Применение ресурсосберегающих, малоотходных технологий в настоящее время становится необходимым, причем большое внимание уделяется исследованиям, связанным с разработкой технологий, ориентированных на получение нескольких конечных продуктов с вовлечением в сферу производства местных сырьевых ресурсов.

Объекты исследования представлены в виде мелкокристаллической однородной фосфомуки четырех видов, отличающихся по количественному составу, которую предварительно обрабатывали азотной кислотой для повышения эффективности фосфорных удобрений.

В результате исследований фазового состава (дифрактометром «Колибри», интерпретацией рентгенограмм на ПО «Crystallography and diffraction analysis»), установлено наличие таких минералов как: фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, гидроксид-фосфат кальция $Ca_{10}(PO_4)_5(CO_3) \cdot (OH)_2$, андрадит $Ca_5Fe_2(SiO_4)_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$, кальцит $CaCO_3$, кварц SiO_2 , гематит Fe_2O_3 .

При получении фосфорных удобрений путем разложения фосфомуки Каратау азотной кислотой, концентрацией 58% была повышена

эффективность фосфорных удобрений, путем введения в их состав нитратного азота

В ходе эксперимента 10 г исходной фосфомуки тщательно смешивали с азотной кислотой 58% до завершения процесса пенообразования и прекращения выделения оксидов азота. В результате азотной кислоты потребовалось для образца 1 = 5 см³, образца 2 = 7 см³, образца 3 = 7 см³, образца 4 = 3 см³. Приведенные значения азотной кислоты меньше расчетных, однако, визуально процесс распада завершен в течение 15 мин.

Далее образцы подвергались выщелачиванию, с помощью дистиллированной воды через складчатый фильтр, процесс проводили до pH = 7. В результате получили вытяжку и твердый остаток.

Твердый остаток, полученный при обработке Фосфомуки Каратау азотной кислотой, был исследован дифрактометром «Колибри», интерпретацией рентгенограмм на ПО «Crystallography and diffraction analysis».

В результате исследований фазового состава, установлено наличие таких минералов как: фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гидроксид-фосфат кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3) \cdot (\text{OH})_2$, андрадит $\text{Ca}_5\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2 , гематит Fe_2O_3 , а также Гидроортофосфат кальция (CaHPO_4).

В таблице 1 представлены результаты исследований фазового состава фосфомуки после обработки азотной кислотой.

Таблица 1
 Фазовый анализ фосфомуки Каратау после обработки азотной кислотой.

№ п/п	Фаза	Содержание (масс, %)			
		Образец 1.1	Образец 2.1	Образец 3.1	Образец 4.1
1	Фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	12,77	16,43	14,66	15,78
2	Андрадит $\text{Ca}_5\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	14,74	10,68	9,67	6,35
3	Кварц SiO_2	5,32	7,32	8,36	10,81
4	Гидроксид-фосфат кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3) \cdot (\text{OH})_2$	15,70	20,20	18,02	6,77
5	Гематит Fe_2O_3	7,37	5,34	4,84	3,18
6	Кальцит CaCO_3	9,58	1,76	1,92	1,12
7	Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	7,54	1,16	0,15	1,21
8	Гидроортофосфат кальция (CaHPO_4)	26,98	37,10	42,39	54,79

Вытяжку анализировали на содержания водорастворимого P_2O_5 титриметрическим методом с хроматографическим разделением. Для этого вытяжку пропускали через колонку с катионитом в Na – форме.

40г катионита КУ-2 помещали в стакан вместимостью 250мл и промывали водопроводной водой от механических примесей декантацией. Содержимое стакана переносили в колонку и пропускали через катионит со скоростью 8-10мл/мин 10% раствор HCl, нагретый до 50-60°C. Соляную кислоту пропускали до удаления ионов железа (проба с роданидом аммония). Катионит промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, затем через колонку, содержащую Н – катионит пропускали 250мл 5% -ого раствора NaCl со скоростью 8-10мл/мин, а затем пропускали дистиллированную воду до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Из вытяжки отбирали аликвоту раствора 25,00 мл, и пропускали через колонку с катионитом в Na - форме со скоростью 3-4 капли в секунду, собирая элюат в мерную колбу 100,00 мл, в которую предварительно наливали 5мл 1н раствора соляной кислоты. Через катионит пропускали ~ 50мл дистиллированной воды, нагретой до 60°C и не содержащей CO₂, следили за уровнем жидкости в колонке. Содержимое мерной колбы охлаждали до комнатной температуры, доводили раствор до метки холодной дистиллированной водой, закрывали пробкой и перемешивали.

Из мерной колбы отбирали две аликвоты по 10,00 мл в две конические колбы. В одну колбу добавляли 1 - 2 капли индикатор метилового оранжевого, в другую - 1 - 2 капли фенолфталеина, после чего титровали 0,1н стандартным раствором щелочи NaOH. В присутствии индикатора метилового оранжевого, раствор титровали до перехода окраски из желтой в оранжевую от одной избыточной капли щелочи; в присутствии фенолфталеина до перехода окраски от одной избыточной капли раствора щелочи из бесцветной в бледно - розовую. Титрование проводили 3раза с каждым индикатором и находили средний объем. По результатам титрования вычисляли массовую долю, в %, усвояемой формы P₂O₅ в образцах фосфомуки.

$$\omega (P_2O_5)_{\text{усв}} = \frac{C_{N_{NaOH}} \cdot K_{NaOH} \cdot (V^{\text{ф.ф}}_{NaOH} - V^{\text{м.о}}_{NaOH}) \cdot M_3 P_2 O_5 \cdot V_{\text{м.к.2}} \cdot V_{\text{м.к.1}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{п2}} \cdot V_{\text{п1}} \cdot m_{\text{н}}}$$

$$M_3 P_2 O_5 = 70,97 \text{ г/моль}$$

где C_н - нормальная концентрация стандартного раствора щелочи NaOH (или KOH), моль/л;

K - поправочный коэффициент к нормальной концентрации NaOH;

V^{ф.ф}_{NaOH} - средний объем щелочи, отмеренный по бюретке, пошедший на титрование по фенолфталеину, мл;

V^{м.о.}_{NaOH(KOH)} - средний объем щелочи, отмеренный по бюретке, пошедший на титрование по метиловому оранжевому, мл;

M₃ P₂O₅ – молярная масса эквивалента оксида фосфора (V), г/моль;

V_{м.к.} - объем мерной колбы, мл;

V_п - объем пипетки (аликвота), мл; m_н - масса навески, г.

В таблицу 2 сведены расчеты определения усвояемой формы P_2O_5 в вытяжке после выщелачивания.

Таблица 2

Содержание усвояемой формы P_2O_5 в вытяжке после выщелачивания

Образец	Объем $NaOH_{фф}$, см ³	Объем $NaOH_{м.о.}$, см ³	$\omega (P_2O_5)^{усв}$, %
1.1	7,9	5,6	7,43
2.1	7,5	6,0	4,91
3.1	12,5	7,1	17,99
4.1	9,0	6,6	7,60

На основе проведенных исследований установили, что в вытяжке образцов 1.1, 2.1 и 4.1 недостаточное количество усвояемой формы P_2O_5 [4]. На основе исследований фазового состава можно сделать вывод о том, что фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ не полностью прореагировал с 58% азотной кислотой.

Список литературы:

1. Фосфорные и азотно-фосфорно-кальциевые удобрения, получаемые путем фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов / С.С. Ортикова [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – №. 11. – С. 13–21.
2. Односторонние фосфорные удобрения на основе забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов и их водонерастворимая часть / С.С. Ортикова [и др.] // Химическая промышленность. – 2017. – Т. 94. – №. 6. – С. 309–319.
3. Изучение физико-химических свойств концентрированного удобрения-аммофосфата из забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов / С.С. Ортикова [и др.] // Современные научные исследования и разработки. – 2016. – №. 5. – С. 75–77.
4. ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов.