ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ МОНОАММОНИЙФОСФАТА И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Худжамбердиев Ш.М.,[1] Мирзакулов Х.Ч.,[2] Меликулова Г.Э.[2]

[1]Термезский государственный университет инженерии и агротехнологий, Термез, Узбекистан, [2]Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

e-mail: khujamberdiev.sh.m@gmail.com

Аннотация. Изучен процесс получения полифосфата кальция термической обработкой смесей моноаммонийфосфата и карбоната кальция с мольным соотношением $NH_4H_2PO_4$: $CaCO_3$ = (1,8-2,2) : 1 при 210 и 250 °C. Установлено влияние мольного соотношения и температуры на состав продукта, сохранение азота и степень перехода фосфора в полифосфатную форму.

Ключевые слова: полифосфат кальция, моноаммонийфосфат, карбонат кальция, конденсированные фосфаты, термическая обработка, пирофосфат.

Abstract. The production of calcium polyphosphate by thermal treatment of monoammonium phosphate and calcium carbonate mixtures at $NH_4H_2PO_4$: $CaCO_3$ molar ratios of (1.8-2.2) : 1 at 210 and 250°C was studied. The effect of molar ratio and temperature on product composition, nitrogen retention and the degree of P_2O_5 conversion into the polyphosphate form was determined.

Keywords: calcium polyphosphate, monoammonium phosphate, calcium carbonate, condensed phosphates, thermal treatment, pyrophosphate.

Конденсированные фосфаты – т.е. полифосфаты и их производные – на протяжении многих лет находятся в центре многочисленных научных исследований и дискуссий. Хотя концептуальные представления о молекулярном строении и физико-химических свойствах этих соединений

сформировались в последней четверти XX века, именно в последние годы благодаря развитию методов спектроскопии ^{31}P-ядерного магнитного резонанса (^{31}P-ЯМР), рентгеновской дифракции (XRD), термогравиметрии (TG/DSC) и инфракрасной спектроскопии (FT-IR) появилась возможность с высокой точностью характеризовать длину их цепей, степень разветвлённости и стабильность кристаллических модификаций [1, 2]. В отличие от ортофосфатов, конденсированные фосфаты медленно гидролизуются в почве, снижают ретроградацию фосфора и ценны как удобрения пролонгированного действия [3]. Полифосфаты кальция, кроме того, благодаря высокой биосовместимости считаются перспективным сырьём для производства биоматериалов [4-6]. Однако вопросы получения конденсированных фосфатов кальция на основе местного сырья в нашей республике изучены недостаточно.

Для исследования использовали кристаллический моноаммонийфосфат, полученный нейтрализацией ЭФК аммиаком до pH = 4,5 (масс. %: P_2O_5 - 59,43; N - 11,67; CaO - 0,22; MgO - 0,27; Fe_2O_3 - 0,038; Al_2O_3 – 0,034; SO_3 - 2,07; F - 0,026), и карбонат, состоящий из 98,5 % $CaCO_3$ и 1,5 % $MgCO_3$. Смеси готовили при мольных соотношениях $NH_4H_2PO_4$: $CaCO_3$ = 1,8 : 1 - 2,2 : 1 и подвергали термической обработке при 210 и 250 °C. Степень перехода фосфора в полифосфатную форму рассчитывали по формуле $\gamma(P_2O_5) = P_2O_5{}_{\text{поли.}}/P_2O_5{}_{\text{общ.}} \cdot 100$ %. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Технологические показатели образования полифосфата кальция

$NH_4H_2PO_4$: $CaCO_3$	**T, °C**	**P_2O_5 общ., %**	**P_2O_5 поли., %**	**CaO, %**	**N, %**	**$\gamma(P_2O_5)$, %**
1,8 : 1	210	58,91	52,02	19,6	10,8	88,31
1,9 : 1	210	59,12	52,93	20,3	10,9	89,55
2,0 : 1	210	59,29	53,76	21,0	11,1	90,67

2,1 : 1	210	59,02	53,88	21,5	10,6	91,28
2,2 : 1	210	58,73	54,01	22,5	10,2	91,95
2,0 : 1	250	60,20	55,68	22,8	4,87	92,48

При 210 °C с увеличением мольного соотношения от 1,8 : 1 до 2,2 : 1 содержание общего P_2O_5 в продукте практически не изменяется (58,73–59,29 %), т.е. фосфор почти полностью переходит в состав продукта. При этом содержание CaO возрастает с 19,6 % до 22,5 %, P_2O_5 в полифосфатной форме – с 52,02 % до 54,01 %, а $\gamma(P_2O_5)$ повышается с 88,31 % до 91,95 %. Азот сохраняется в пределах 10,2–11,1 %, что, согласно данным рентгенофазового анализа, связано с образованием дифосфата кальция-аммония ($CaNH_4HP_2O_7$).

Повышение температуры до 250 °C (при соотношении 2,0 : 1) увеличивает содержание $P_2O_{5\ поли.}$ до 55,68 %, а $\gamma(P_2O_5)$ – до 92,48 %. Однако в результате термического разложения ионов аммония содержание азота снижается с 11,1 % до 4,87 %, и в качестве основной фазы образуется дигидропирофосфат кальция ($CaH_2P_2O_7$).

Заключение. Установлено, что для получения азотсодержащего кальций-аммонийполифосфатного удобрения пролонгированного действия оптимальны температура 205-210 °C и соотношение $NH_4H_2PO_4$: $CaCO_3$ = 2,0-2,2 : 1, а для достижения максимальной конденсации фосфора и получения безазотной соли полифосфата кальция – температура 250 °C. Процесс может быть реализован на существующем производственном оборудовании.

Литература

1. Dürr-Mayer T., Qiu D., Eisenbeis V.B., Steck N., Häner M., Hofer A., Mayer A., Siegel J.S., Baldridge K.K., Jessen H.J. The chemistry of branched condensed phosphates // Nature Communications. - 2021. - Vol. 12, Art. 5368. - P. 1-12. doi:10.1038/s41467-021-25668-3.

2. Hansen-Bruhn I., Craig J.L., Hinge M., Hull T.R. Ammonium polyphosphates: Correlating structure to application // European Polymer Journal. - 2025. - Vol. 223. –P. 27-31. - Art. 113644. doi:10.1016/j.eurpolymj.2024.113644.
3. Зокиров Х.Х., Нормуратов О.У., Жураев Э.Б. и др. Влияние полифосфатов на рост, развитие вегетативных и генеративных органов хлопчатника // Наука сегодня: теоретические и практические аспекты: сб. матер. Междунар. научн.-практ. конф. – Москва: Научный центр «Олимп», 2015. - С. 207-214.
4. Momeni A., Filiaggi M. J. Degradation and hemostatic properties of polyphosphate coacervates // Acta Biomaterialia. - 2016. - Vol. 46. - P. 278-289.
5. Franco D. F., de Oliveira Barud H. G., Nalin M. [et al.] A review on polyphosphate coacervates - structural properties and bioapplications // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2020. - Vol. 94, № 3. - P. 517-531.
6. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б. Порошковые смеси на основе гидрофосфата аммония и карбоната кальция для получения биосовместимой пористой керамики в системе $CaO-P_2O_5$ // Новые огнеупоры. - 2015. №9. -С. 45-53.