

Kalio chlorido ir amonio hidrofosfato sąveikos vandenyje produktai

K. Jančaitienė, A. M. Sviklas

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-30254 Kaunas, Lietuva
El. paštas alfredas.sviklas@ktu.lt*

Gauta 2010 m. balandžio 29 d.; priimta spaudai 2010 m. gegužės 17 d.

Siekiant gauti trąšas be chloro tirta kalio chlorido ir amonio hidrofosfato sąveika vandeniniuose tirpaluose, esant 20 ir 40 °C temperatūrai. Išanalizuotos pusiausvirinės skystosios ir kietosios fazės rodo, kad kietosios fazės sudėtis labiausiai priklauso nuo pradinių medžiagų molinio santykio ir mažai nuo temperatūros. Rentgenografiškai identifikuoti kietosios fazės komponentai. Daugiausiai kalio hidrofosfato kietojoje fazėje susidarė, kai kalio chlorido ir amonio hidrofosfato molinis santykis lygus 0,6 : 0,4.

Įvadas

Kalis – vienas pagrindinių augalų maisto elementų, labai reikalingas augalams vystytis ir augti. Kalis aktyvina fotosintezę, angliavandenių ir vitaminų sintezę, gerina medžiagų apykaitą, vandens patekimą į ląstelę, skatina baltymų susikaupimą, reguliuoja nebaltyminių azoto junginių ir baltymų santykį. Šis elementas didina krakmolo kiekį bulvių gumbuose, gerina sėklų kokybę, varpoje didina grūdų skaičių. Kalis didina varpinių augalų ląstelių sienelių medėjimą, didina atsparumą išgulimui ir grybelinėms ligoms, didina augalų atsparumą šalnomis. Kuomet jo trūksta, augalai kaupia daugiau neorganinio azoto, kurio perteklius yra žalingas [1].

Pagrindinė kalio trąša yra kalio chloridas. Kalio chloridas yra koncentruota, dažniausiai naudojama ir pigiausia kalio trąša. KCl dažnai yra įvairių sudėtinių trąšų arba trąšų mišinių komponentas. Jis tinka tręšti daugelį augalų, ypač javus. Tačiau didelė chloro jonų koncentracija (47,7 %) neleidžia kalio chloridu tręšti chloridams jautrius augalus: vynuoges, apynius, tabaką, daugelį daržovių, ypač gėles.

Šiems augalams dažniausiai naudojamos kitos – nechlorės kalio trąšos: kalio sulfatas, rečiau kalio nitratas ir dar rečiau kalio fosfatai. Kalio fosfatas, nors ir labai koncentruotas, naudojamas ribotai dėl didelės produkto kainos, dažniausiai naudojamas tik šiltnamio augalams tręšti.

Kalio hidrofosfatas – bekvapė, nesprogi, įprastinėmis sąlygomis nepavojinga medžiaga, kurioje yra 54,08 % kalio, perskaičiuoto į K₂O, ir 40,74 % fosforo, perskaičiuoto į P₂O₅. K₂HPO₄ gali būti naudojamas kaip nebalastė kompleksinė trąša arba sudėtinių trąšų komponentas [2]. Kalio fosfatų – hidrofosfato ir dihidrofosfato gamyba yra ribota. Žinomi šie kalio fosfatų gavimo būdai:

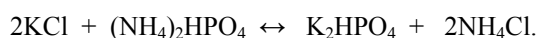
1. Neutralizuojant fosforo rūgštimi kalio šarmą arba kalio karbonatą [3, 4].
2. Skaidant kalio chloridą ortofosforo rūgštimi (paėmus didelį jos perteklių) maždaug 250 °C temperatūroje, vėliau neutralizuojant gautą tirpalą kalio karbonatu arba kalio šarmu ir džiovinant džiovykloje [3, 5].

3. Iš kalio metafosfato, esant aukštam slėgiui ir veikiant vandens garais arba azoto rūgštimi [6].
4. Kalio chloridą veikiant sieros rūgštimi, o susidariusiems reakcijos produktams reaguojant su kalcio fosfatu. Reakcijos metu susidaręs gipsas nufiltruojamas [7].
5. Iš superfosfato, veikiamo fosforo rūgštimi ir kalio sulfatu [8].

Dažniausiai naudojamas pirmasis gamybos būdas, tačiau jis brangus. Kiti gamybos būdai nėra išstobulinti, kelia ekologinių problemų.

Kalio nitratas gali būti gaunamas konversijos būdu, kai vandeniniuose tirpaluose vyksta kalio chlorido ir amonio nitrato mainų reakcija, o esant optimaliai temperatūrai bei pradinių medžiagų santykiui, išsikristalizuoja kalio nitratas ir atskiriamas amonio chlorido tirpalas, iš kurio išgaunamas amonio chloridas.

Beveik visiškai nėra duomenų apie pigesnę ir mažiau pavojingą aplinkai gamybos būdą – kalio hidrofosfato gavimą konversijos būdu iš kalio chlorido ir amonio hidrofosfato vandeninių tirpalų pagal reakciją:



Ankstesniame darbe pateikti kai kurie duomenys apie kalio dihidrofosfato gavimą iš kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato vandeninių tirpalų [9].

Darbo tikslas – išnagrinėti kalio hidrofosfato gamybos iš kalio chlorido ir amonio hidrofosfato vandeninių tirpalų konversijos būdu teorines prielaidas.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti izomolinių tirpalų su skirtingu pradinių medžiagų moliniu santykiu pusiausvirinės skystosios ir kietosios fazės cheminės sudėtis, esant 20 ir 40 °C temperatūrai.
2. Nustatyti optimalias kalio chlorido ir amonio hidrofosfato konversijos tirpaluose sąlygas: pradinių medžiagų molinį santykį ir temperatūrą.

Tyrimų metodika

Naudotos chemiškai grynos medžiagos: kalio chloridas ir amonio hidrofosfatas.

Kalio chlorido ir amonio hidrofosfato konversijos reakcija tirta nustatant skystosios ir kietosios fazės pusiausvyrą izomolines serijos tirpaluose. Šių druskų vandeniniai tirpalai paruošti tirpinant pradines medžiagas – kalio chloridą ir amonio hidrofosfatą – moliniu santykiu 1 : 0, 0,8 : 0,2, 0,6 : 0,4, 0,5 : 0,5, 0,4 : 0,6, 0,2 : 0,8, 0 : 1. Suminis molių skaičius – 8,0 mol. Kiekvienam tirpalui paruošti naudota 200 cm³ vandens. Pusiausvyra izotermiškai su sąlygomis nusistovėjo po 5 h, kai nustojo kisti kietosios ir skystosios fazės cheminė sudėtis, įvertinant tirpalo lūžio rodiklį. Susidariusi kietoji fazė nufiltruota ir išdžiovinta.

Skystosios ir iškristalizuotos kietosios fazės cheminė sudėtis tirta cheminės analizės metodais:

- amoniakinio azoto (NH_4^+) koncentracija – formaldehidiniu metodu [10–12];
- fosforo (P_2O_5) koncentracija – fotokolorimetriiniu metodu [10, 12, 13];
- kalio (K_2O) koncentracija – ribinių tirpalų metodu [11–14], naudojant liepsnos fotometrą PFP-7;
- chloro (Cl^-) koncentracija – potenciometriškai

metodu, naudojant sidabro nitrata [11, 15].

Cheminės analizės rezultatams palyginti taikyta rentgenografinė analizė. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru DRON-6 su CuK_α spinduliuote. Naudotas nikelio filtru. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, įtampa – 30 kV, srovės stiprumas – 20 mA, sukimo kampas 2θ – nuo 3 iki 70°. Medžiagos identifiukuotos pagal kompiuterinę PDF – 2 DATA duomenų bazę.

Rezultatai ir jų aptarimas

Kalio chlorido ir amonio hidrofosfato kietosios ir skystosios fazės pusiausvyra tirta 20 ir 40 °C temperatūroje. Nustatyta kietosios ir skystosios fazės cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje. Rezultatai rodo, kad pusiausvirinė tirpalų skystosios fazės sudėtis labai skirtinga dėl pradinių medžiagų molinio santykio: azotas kinta nuo 2,4 iki 7,7 %, fosforas nuo 1,8 iki 8,7 %, o kalis nuo 4 iki 12,6 %, esant 20 °C temperatūrai. Panašūs duomenys gauti ir 40 °C temperatūroje. Kietosios fazės sudėtis (atmetus gryną medžiagų kristalizaciją) kinta taip: azotas – nuo 0,7 iki 20,5 %, fosforas – nuo 4,5 iki 22,7%, o kalis – nuo 10,9 iki 50,6 % (20 °C temperatūroje). Visiškai panašiai kinta kietosios fazės sudėtis ir 40 °C temperatūroje.

1 lentelė. Skystosios ir kietosios fazės cheminė sudėtis

t, °C	KCl, mol.d.	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, mol.d.	Kietoji fazė, %				Skystoji fazė, %			
			N	P	K	Cl	N	P	K	Cl
20	1,0	0	0	0	51,0	47,7	0	0	15,4	13,2
	0,8	0,2	0,7	4,5	50,6	20,2	2,4	1,8	12,6	11,2
	0,6	0,4	1,8	11,2	31,2	3,9	3,9	3,9	9,5	9,3
	0,5	0,5	9,6	19,1	23,8	2,2	4,5	4,7	9,1	8,5
	0,4	0,6	19,7	22,2	22,6	0,4	5,1	5,6	7,9	7,4
	0,2	0,8	20,5	22,7	10,9	0,3	6,4	6,5	4,0	2,6
	0	1,0	21,2	23,5	0	0	7,7	8,7	0	0
40	1,0	0	0	0	51,0	47,7	0	0	16,2	14,1
	0,8	0,2	0,6	4,4	50,3	19,2	2,8	2,3	12,8	11,6
	0,6	0,4	1,7	11,0	30,6	3,0	4,1	4,2	9,7	9,6
	0,5	0,5	8,3	18,5	22,4	1,7	4,5	4,8	9,4	8,7
	0,4	0,6	18,5	20,2	20,3	0,3	5,3	6,4	8,7	8,2
	0,2	0,8	20,4	21,4	9,5	0,2	6,6	7,3	6,0	3,8
	0	1,0	21,2	23,5	0	0	7,9	9,0	0	0

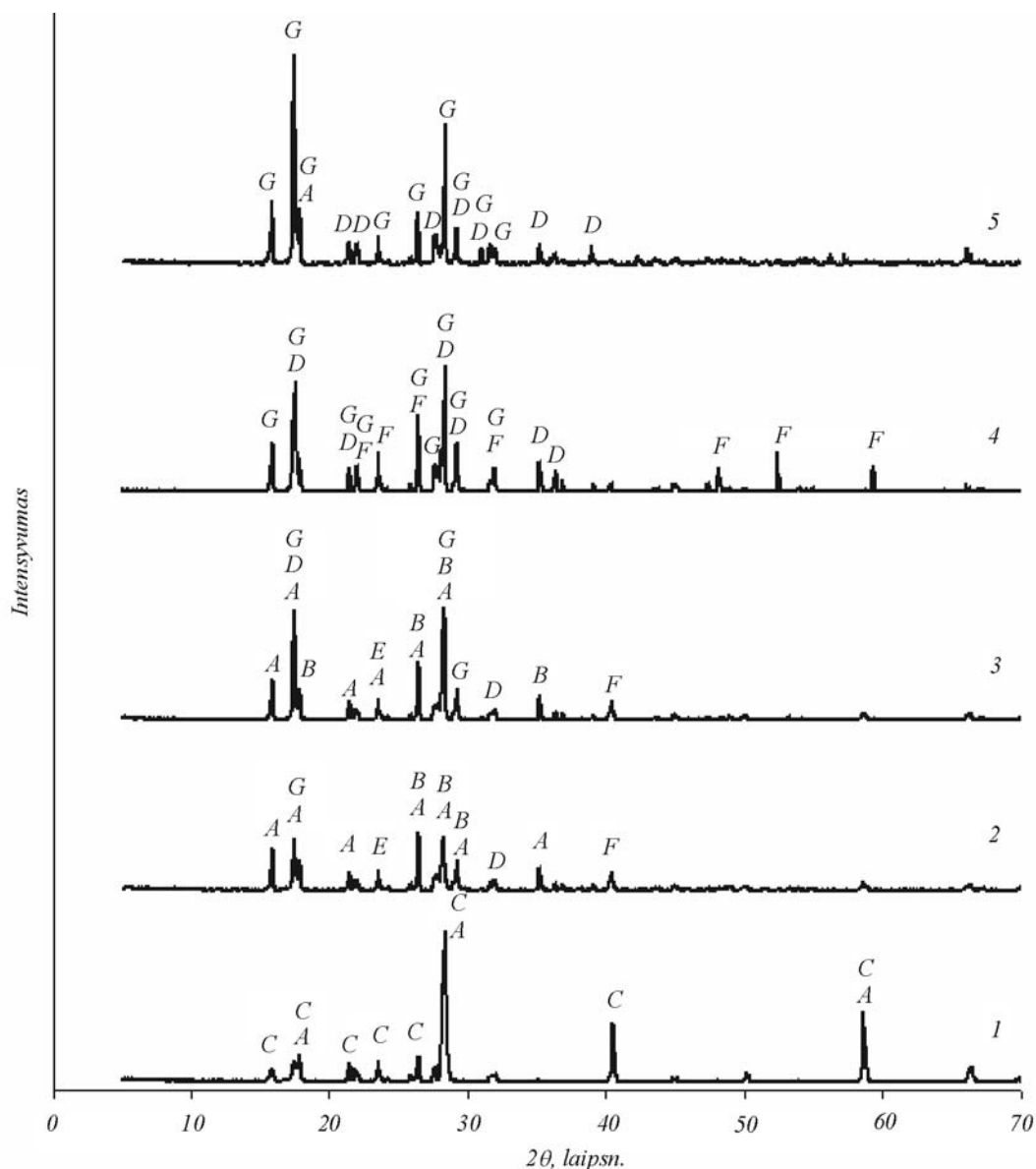
Kietojoje fazėje esantys junginiai identifikuoti rentgenografiškai. Tyrimai parodė, kad daugiausia kalio hidrofosfato gaunama, kai kalio chlorido ir amonio hidrofosfato molinis santykis 0,6 : 0,4 tiek 20, tiek 40 °C temperatūroje. Esant kitiems pradinė medžiagų moliniams santykiams gaunami dvigubieji kalio ir amonio hidrofosfatai.

Tyrimo duomenys gali būti panaudoti kaip teorinės prielaidos kompleksinėms trąšoms gauti. Papildomai rei-

kia analizuoti skystosios fazės panaudojimą skystosioms trąšoms gauti.

Iš 1 paveiksle parodytos rentgenogramos matyti, kad kietojoje fazėje, esant 20 °C temperatūrai, identifikuojami šie junginiai: KCl , K_2HPO_4 , $\text{K}_{0,77}(\text{NH}_4)_{0,23}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, KH_2PO_4 , $0,73\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0,27\text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{0,11}(\text{NH}_4)_{0,89}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

2 lentelėje pateikti pagrindiniai kietosios fazės komponentai.



1 pav. 20 °C temperatūroje vykdytos konversijos metu gautos kietosios fazės rentgenogramos esant KCl ir $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ santykiui: 0,8 : 0,2 (1), 0,6 : 0,4 (2), 0,5 : 0,5 (3), 0,4 : 0,6 (4), 0,2 : 0,8 (5). Žymenys: A – K_2HPO_4 , B – $\text{K}_{0,77}(\text{NH}_4)_{0,23}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, C – KCl, D – $0,73\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0,27\text{KH}_2\text{PO}_4$, E – KH_2PO_4 , F – $\text{K}_{0,11}(\text{NH}_4)_{0,89}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, G – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

2 lentelė. Pagrindiniai kietosios fazės komponentai esant įvairiam pradinių medžiagų santykiui

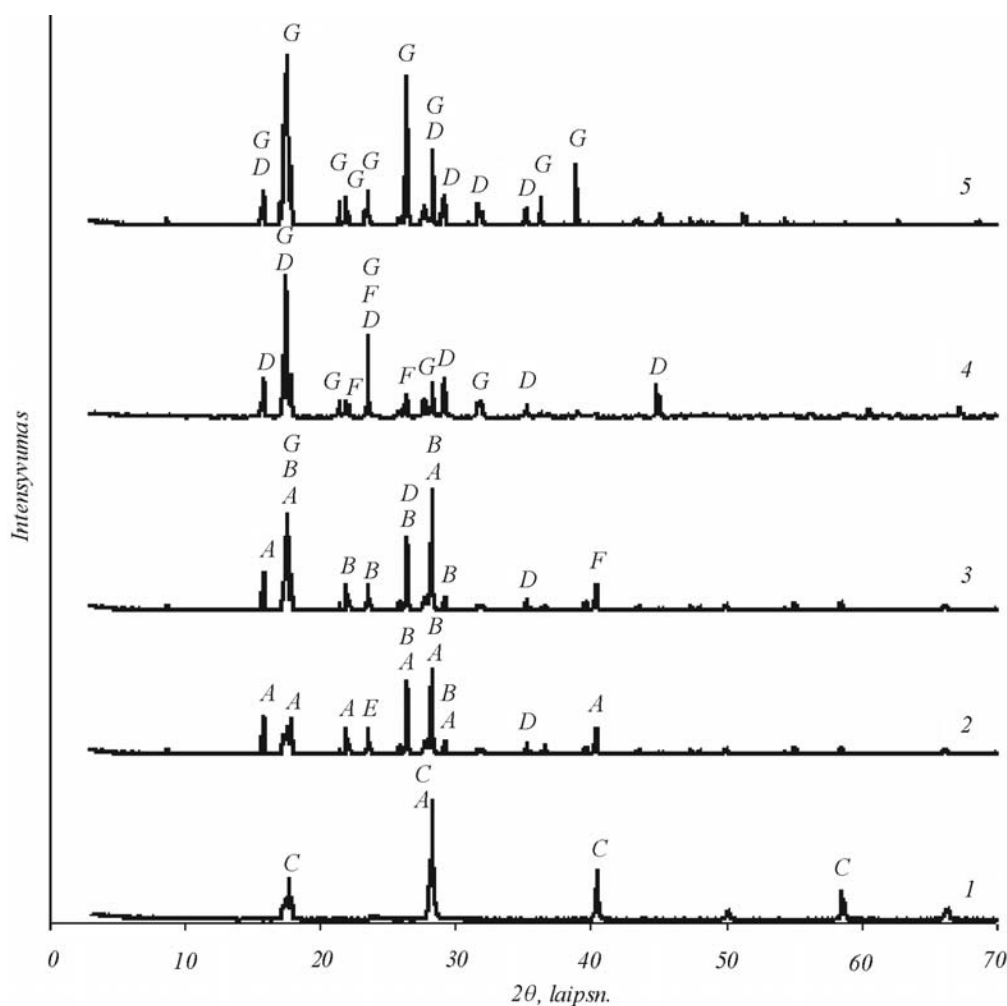
t, °C	KCl, mol.d.	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, mol.d.	Pagrindiniai kietosios fazės komponentai
1	2	3	4
20	1,0	0	KCl
	0,8	0,2	KCl, K_2HPO_4
	0,6	0,4	K_2HPO_4 , $\text{K}_{0,77}(\text{NH}_4)_{0,23}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, KH_2PO_4
	0,5	0,5	K_2HPO_4 , $\text{K}_{0,77}(\text{NH}_4)_{0,23}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $0,73\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0,27\text{KH}_2\text{PO}_4$
	0,4	0,6	$\text{K}_{0,11}(\text{NH}_4)_{0,89}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $0,73\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0,27\text{KH}_2\text{PO}_4$
	0,2	0,8	$0,73\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0,27\text{KH}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
	0	1,0	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
40	1,0	0	KCl
	0,8	0,2	KCl, K_2HPO_4
	0,6	0,4	K_2HPO_4 , $\text{K}_{0,77}(\text{NH}_4)_{0,23}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, KH_2PO_4

2 lentelė. Tęsinys

1	2	3	4
40	0,5 0,4 0,2 0	0,5 0,6 0,8 1,0	$K_2HPO_4, K_{0,77}(NH_4)_{0,23}(H_2PO_4), 0,73NH_4H_2PO_4 + 0,27KH_2PO_4$ $K_{0,11}(NH_4)_{0,89}(H_2PO_4), 0,73NH_4H_2PO_4 + 0,27KH_2PO_4$ $0,73NH_4H_2PO_4 + 0,27KH_2PO_4, (NH_4)_2HPO_4$ $(NH_4)_2HPO_4$

Visiškai panašūs junginiai kietojoje fazėje susidaro ir 40 °C temperatūroje. Iš 2 paveiksle parodytos rentgenogramos matyti, kad kietojoje fazėje, esant 40 °C temperatūrai, identifikuojami šie junginiai arba jų mišiniai:

KCl, K_2HPO_4 , $K_{0,77}(NH_4)_{0,23}(H_2PO_4)$, KH_2PO_4 , $0,73NH_4H_2PO_4 + 0,27KH_2PO_4$, $K_{0,11}(NH_4)_{0,89}(H_2PO_4)$, $(NH_4)_2HPO_4$.



2 pav. 40 °C temperatūroje vykdytos konversijos metu gautos kietosios fazės rentgenogramos esant KCl ir $(NH_4)_2HPO_4$ santykiui: 0,8 : 0,2 (1), 0,6 : 0,4 (2), 0,5 : 0,5 (3), 0,4 : 0,6 (4), 0,2 : 0,8 (5). Žymenys: A – K_2HPO_4 , B – $K_{0,77}(NH_4)_{0,23}(H_2PO_4)$, C – KCl, D – $0,73NH_4H_2PO_4 + 0,27KH_2PO_4$, E – KH_2PO_4 , F – $K_{0,11}(NH_4)_{0,89}(H_2PO_4)$, G – $(NH_4)_2HPO_4$

Išvados

1. Nustatyta, kad vandeninių tirpalų kietojoje fazėje, kai kalio chlorido ir amonio hidrofosfato molinis santykis 0,6 : 0,4, gaunama daugiausia kalio hidrofosfato.
2. Kietosios fazės cheminė sudėtis labiausiai priklauso nuo pradinių medžiagų molinio santykio ir tirtame

temperatūrų intervale mažai priklauso nuo temperatūros.

3. Rentgenografiniais tyrimais kietojoje fazėje identifikuoti tokie junginiai: KCl, K_2HPO_4 , $K_{0,77}(NH_4)_{0,23}(H_2PO_4)$, KH_2PO_4 , $K_{0,11}(NH_4)_{0,89}(H_2PO_4)$, $0,73NH_4H_2PO_4 + 0,27KH_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$.

Literatūra

1. **Kučinskas J., Pekarskas J., Pranskietienė I., Vaišvila Z. I., Žemaitis A.** Agrochemija. Kaunas, 1999. P. 172.
2. **Sviklas A. M., Paleckienė R., Šlinkšienė R.** Sudėtinės trąšos. Vilnius, 2008. P. 72.
3. **Качетков В. Н.** Фосфорсодержащие удобрения: справочник. Москва, 1982.
4. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. A19. Weinheim, 1991.
5. Imi. The Manufacture of monopotassium phosphate // IFA – Publication. Israel. 1972. P. 1–15.
6. **Thompson W. H., Somers T. N.** Potassium dihydrogen phosphate manufacture // IFA – Publication. Ireland. 1970. P. 1–29.
7. **Вольфович С. И., Банщикова Т. А.** ЖПХ. 1959. Т. 32, № . С. 941–947.
8. **Дубовицкий А. М., Шерешевский Ф. И.** Технология минеральных удобрений. Госхимизат, 1947.
9. **Tatariškinaite L., Sviklas A. M.** // Cheminė technologija. 2002. Nr. 4 (25). P. 32–36.
10. The Fertilizers (Sampling and Analysis) regulations // Agriculture. Statutory Instruments. London, 1991. N 973.
11. Технические условия на минеральные удобрения. Москва, 1979.
12. **Юинг Г.** Инструментальные методы химического анализа. Москва, 1989.
13. Технический анализ в производстве неорганических веществ // Под. ред. Н. С. Торочешникова. Москва, 1976.
14. **Mickevičius D.** Cheminės analizės metodai. 1 dalis. Vilnius, 1998.
15. **Mickevičius D.** Elektrocheminiai analizės metodai. Vilnius, 1977. P. 25.

K. Jančaitienė, A. M. Sviklas

PRODUCTS OF INTERACTION BETWEEN POTASSIUM CHLORIDE AND AMMONIUM HYDROPHOSPHATE IN WATER

Summary

The chemical equilibrium of potassium chloride and ammonium hydrophosphate aqueous solutions at 20 and 40 °C was examined. The chemical composition of liquid and solid phases was determined by chemical and instrumental methods. Potassium hydrophosphate was found to dominate in the solid phase when the potassium chloride and ammonium hydrophosphate ratio was 0.6 : 0.4.