

ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Меликулова Гавхар Эшбоевна

*старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32*

Хужамишукуров Нортोजи Абдихоликович

*доцент Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32*

Усманов Илхам Икрамович

*старший научный сотрудник Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32*

Мирзакулов Холтура Чориевич

*профессор Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32*

OBTAINING THE CLEANED AMMONIUM PHOSPHATES FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Gavkhar Melikulova

*Senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

Nortozi Khujamshukurov

*Associate professor of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

Ilkham Usmanov

*Senior scientific employee of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

Kholtura Mirzakulov

*Professor of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований по глубокой очистке фосфатов аммония из производимых в промышленном масштабе фосфорсодержащей продукции на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. Изучено влияние процесса перекристаллизации на чистоту получаемого моноаммонийфосфата из аммофоса, моноаммонийфосфата удобрительного и кормового фосфата аммония. Показано, что для получения моноаммонийфосфатов кормовой и более высокой квалификации достаточно кормовой фосфат аммония перекристаллизовать один раз, а удобрительный моноаммонийфосфат - не менее двух раз.

ABSTRACT

The results of studies on the deep purification of ammonium phosphates from industrial phosphorus-containing products based on phosphorites of the Central Kyzylkum are presented. The influence of the recrystallization process on the purity of the obtained monoammonium phosphate from ammophos, monoammonium phosphate of fertilizing and feed ammonium phosphate was studied. It is shown that for obtaining monoammonium phosphates of fodder and higher qualifications ammonium phosphate feedstock is sufficient to recrystallize once and fertilizer monoammonium phosphate at least twice.

Ключевые слова: аммофос, моноаммонийфосфат удобрительный, кормовой фосфаты аммония, перекристаллизация, водная вытяжка, упаренная пульпа, репульпация, выход продукта.

Keywords: ammophos, monoammonium phosphate fertilizer, fodder ammonium phosphate, recrystallization, water extract, evaporated pulp, repulping, product output.

Фосфаты аммония применяются в пищевой, фармацевтической промышленности, их используют в качестве антипиренов для пропитки тканей, дерева и строительных материалов с целью придания им огнестойкости [8]. Разработаны специальные методы выращивания крупных кристаллов однозамещенного фосфата аммония, используемых в электронной технике [7]. Наиболее широкое применение фосфаты аммония нашли в сельском хозяйстве в качестве сложных азотно-фосфорных удобрений [1, 9, 10].

Аммофос, диаммофос, соли фосфорной кислоты получают путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты газообразным аммиаком. Ввиду того, что экстракционная фосфорная кислота сильно загрязнена примесями, ее перерабатывают в основном на удобрения и лишь частично на кормовые фосфаты и технические соли фосфорной кислоты [5].

Фосфор - необходимый элемент для организма человека, животных, рыб, растений. Наиболее важными минеральными элементами в рационе животных кроме фосфора являются кальций, натрий, азот, хлор и др. Ассортимент минеральных подкормок насчитывает более десяти наименований [2, 3]. Преимущественное распространение получили фосфаты кальция, натрия и аммония. В зимний период, когда растительные корма содержат много кальция при дефиците фосфора, фосфаты аммония, содержащие азот, восполняют недостаток протеина в рационах животных и улучшают баланс фосфора и другие показатели фосфорного обмена. В Республике Узбекистан освоено производство кормовых фосфатов аммония на АО «Аммофос-Максам» с низким содержанием токсичных соединений фтора, которое находится на грани предельно допустимой концентрации и высоким содержанием сульфатных соединений. Поэтому исследования, направленные на снижение содержания фтора и повышения фосфорного ангидрида в кормовых фосфатах аммония, являются актуальными.

Производство фосфатов аммония высокой степени чистоты основано на нейтрализации фосфорной кислоты реактивных марок аммиаком [5]. Высокая стоимость очищенных марок ортофосфорной кислоты определяет высокую конечную стоимость получаемых фосфатов аммония. Использование относительно дешевого сырья, какой является продукция, производимая на АО «Аммофос-Максам» из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов

Центральных Кызылкумов, позволит снизить себестоимость фосфатов аммония высокой степени чистоты в несколько раз.

Целью работы является исследование возможности глубокой очистки фосфатов аммония, производимых в промышленных масштабах из фосфоритов Центральных Кызылкумов, методом последовательной перекристаллизации.

Исследования проводили в термостатированном стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой. Исходный 30% раствор готовили из аммофоса, МАФ-А и КФА, растворяя в горячей дистиллированной воде. Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера при остаточном давлении 0,08 МПа. Осветленный раствор выпаривали до концентрации 40-65% фосфата аммония при постоянном перемешивании и температуре 90 °С. Далее упаренный раствор охлаждали до температуры 25 °С в течение 1-5 часов при перемешивании. Для получения прозрачных, игольчатых кристаллов в фильтрат вносили затравку дигидрофосфата аммония в количестве 0,05% от исходной реакционной массы для начала массовой кристаллизации. По истечению указанного времени твердую фазу отделяли фильтрованием и анализировали известными методами [4, 6, 11].

Для исследований использовали аммофос, три образца моноаммонийфосфата удобрительного (МАФ-А) и кормовой фосфата аммония (КФА). Химический состав используемых фосфатов аммония приведен в таблице 1.

Аммофос содержит 46,30% $P_2O_{5\text{общ}}$ и 11,85% азота. Сумма примесей составляет 17,20%. Образцы МАФ-А содержат 51,11 и 53,96% $P_2O_{5\text{общ}}$ и 12,05-12,22% азота. Сумма нежелательных компонентов 9,03-12,93%. Кормовой фосфат аммония марки А содержит 55,81% $P_2O_{5\text{общ}}$ и 12,12% азота. Сумма примесей 2,01%. Как видно из приведенных данных только кормовые фосфаты аммония соответствуют требованиям по содержанию фтора, значения которых находятся на пределе допустимой концентрации. Во-вторых, очень низкая концентрация фосфорного ангидрида, обусловленная высоким содержанием сульфатов, полуторных окислов и фтора. Поэтому для получения фосфатов аммония, соответствующих по чистоте кормовым фосфатам и более высокой квалификации необходима дополнительная очистка от примесей и особенно от фтора.

Таблица 1.

Химический состав используемой промышленной продукции

Фосфат аммония	Химический состав, масс. %							
	$P_2O_{5\text{общ}}$	N	SO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	F
Аммофос	46,30	11,85	7,54	2,15	0,85	1,51	0,95	4,20
МАФ-А, обр. 1	51,11	12,22	5,95	2,82	0,81	0,67	0,87	1,81
МАФ-А, обр. 2	52,75	12,15	4,82	2,58	0,63	0,65	0,74	1,64
МАФ-А, обр. 3	53,90	12,04	3,68	2,17	0,47	0,63	0,88	1,21
КФА	55,81	12,12	1,16	0,08	0,59	-	-	0,18

Для выявления влияния степени выпарки растворов на выход продукта 30%-ый раствор МАФ-А, обр.

2 упаривали до концентрации 40-65% и устанавливали выход кристаллического моноаммонийфосфата (табл. 2). Время кристаллизации 1 час.

Исследования влияния продолжительности кристаллизации упаренных растворов с соотношением Т:Ж = 1:1 в течении 1, 2, 3 и 5 часов показали, что продолжительность кристаллизации существенно влияет на выход продукта. Исследования проводили

с образцами МАФ-А обр. 2 и обр. 3. Полученные данные приведены в таблице 3.

С увеличением продолжительности кристаллизации увеличивается выход продукта с 40,75-42,15 до 73,46-76,42%. Увеличение продолжительности процесса кристаллизации приводит к снижению содержания P_2O_5 и повышению содержания фтора.

Таблица 2.

Влияние концентрации упаренных растворов на состав и выход продукта

№	Концентрация $NH_4H_2PO_4$, %	Выход продукта с учетом влаги, %	$P_2O_{5\text{общ.}}$, %	F, %
1	40	40,75	59,73	0,062
2	45	47,32	59,78	0,063
3	50	67,91	59,97	0,064
4	55	69,90	59,96	0,064
5	60	72,12	59,12	0,086
6	65	72,53	59,09	0,095

Таблица 3.

Влияния продолжительности кристаллизации на состав и выход продукта

№	Время, час.	Выход влажного продукта, %	$P_2O_{5\text{общ.}}$, %	F, %
МАФ-А, обр. 2				
1	1	40,75	59,73	0,062
2	2	57,91	59,57	0,064
3	3	71,53	59,09	0,110
4	5	76,42	59,11	0,160
МАФ-А, обр. 3				
5	1	42,15	59,52	0,068
6	2	58,20	59,33	0,062
7	3	69,16	59,22	0,080
8	5	73,46	59,22	0,092

Оптимальными технологическими параметрами перекристаллизации фосфатов аммония являются выпарка растворов до концентрации 60%, продолжительность кристаллизации

моноаммонийфосфата не менее 3 часов при температуре охлаждения 25 °С. При этом выход продукта составит 69,16-71,53%, а содержание фтора 0,080-0,110%.

Таблица 4.

Влияние процесса перекристаллизации на химический состав промышленных фосфатов аммония

№	Наименование продукции	Химической состав, масс. %								Выход, %
		$P_2O_{5\text{общ.}}$	N	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	F	H_2O	
1	Аммофос *	58,00	11,76	0,36	0,41	0,320	4,22	0,510	5,78	45,73
2	Аммофос **	58,71	11,65	0,26	0,40	0,120	2,45	0,340	6,121	38,02
3	Аммофос ***	59,45	11,60	0,21	0,26	0,060	1,26	0,220	5,60	29,15
4	МАФ-А, обр. 1	59,21	11,63	0,54	0,40	0,041	1,45	0,090	6,99	72,84
5	МАФ-А, обр. 2	59,72	11,83	0,47	0,71	0,025	0,95	0,085	9,31	71,76
6	МАФ-А, обр. 3	59,30	11,99	0,46	0,21	0,013	1,18	0,055	7,11	68,21
7	КФА	61,84	12,02	0,024	0,23	0,009	0,21	0,0075	7,08	755,20

* - одна перекристаллизация, ** - две перекристаллизации, *** - три перекристаллизации

Таблица 5.

Химический состав фосфатов аммония после второй стадии перекристаллизации МАФ-А

№	Наименование продукции	Химический состав, масс. %		
		P ₂ O ₅ общ	N	F
1	МАФ-А, обр. 1	60,90	11,12	0,020
2	МАФ-А, обр. 2	61,21	11,64	0,018
3	МАФ-А, обр. 3	60,83	11,80	0,012

В таблице 4 приведены результаты перекристаллизации аммофоса, образцов удобрительного МАФ-А и КФА, производимых на АО «Аммофос-Максам».

При перекристаллизации кормового фосфата аммония уже после одной стадии перекристаллизации удалось получить продукт, содержащий P₂O₅общ. – 61,84% и 0,0075 % фтора.

После первой стадии перекристаллизации из удобрительного МАФ были получены фосфаты аммония с содержанием P₂O₅общ.- 59,2-59,7% и менее 0,1 % фтора.

После одной стадии перекристаллизации аммофоса содержание P₂O₅общ. составляет 58%, а содержание фтора – 0,51%, что не соответствует требованиям, предъявляемым к кормовым фосфатам. Поэтому аммофос был повторно перекристаллизован. После трех повторных перекристаллизаций аммофоса не удалось добиться кормовой чистоты. Содержание фтора составляет 0,22%.

Выход продукта при очистке удобрительного МАФ-А составляет 68,21-72,84%, а выход продукта кормовой чистоты после трех стадий перекристаллизаций аммофоса составляет 29,15%.

Для улучшения качественных показателей фосфатов аммония из удобрительного МАФ-А, фосфаты

аммония после первой перекристаллизации были повторно перекристаллизованы. Результаты второй стадии очистки МАФ-А представлены в таблице 5.

Как видно из таблицы, содержание фосфора в пересчете на P₂O₅общ. составляет 60,83-61,21%, а содержание фтора удалось снизить до 0,012-0,020%. В результате, после двух стадий перекристаллизации МАФ-А удается получить продукт, не уступающий по качественным показателям зарубежным образцам.

Таким образом, проведенные исследования по получению моноаммонийфосфата высокой чистоты из выпускаемых в промышленных условиях фосфорсодержащей продукции показали, что путем перекристаллизации КФА можно получить моноаммонийфосфат с содержанием 61,84% P₂O₅ и 0,0075% фтора, а из удобрительного МАФ-А - моноаммонийфосфат с содержанием 60,83-61,21% P₂O₅ и 0,012-0,020% фтора. Для этого КФА необходимо перекристаллизовать один раз, а удобрительный МАФ-А - дважды. Полученный моноаммонийфосфат из аммофоса после третьей стадии перекристаллизации содержит 59,45% P₂O₅ и 0,22% фтора. Выход продукта составляет 29,15%, тогда как при очистке КФА выход составляет 75,20%, а из МАФ-А – 60,65%.

Список литературы:

1. Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применения аммофоса. М., «Химия», 1977. 240 с.
2. Кальницкий Б.Д. Минеральные вещества в кормление животных. Л.: Агропромиздат, 1985, 87-105 с.
3. Кармышов В.Ф., Соболев Б.П., Носов В.Н. Производство и применение кормовых фосфатов. М.: «Химия», 1987, 57-61с.
4. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. -М: Госхимиздат, 1982. - 352 с.
5. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново. 2007, 308 с.
6. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // М.М. Винник, Л.Н. Ербанов и др. –М.: Химия. 1975. - 218 с.
7. Патент 389443, США. Способ получения кристаллических фосфатов аммония. Semel Georg V., Schibille E. Оpubл. 08.07.1975. ТЗ Т35.
8. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч.2, изд. 4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974: 1556 с.
9. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л., «Химия», 1983, 336 с.
10. Технология фосфорных и комплексных удобрений. Под редакцией Эвенчика С.Д., Бродского А.А. «Химия», 1987, 464 с.
11. Шварценбах Х.Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. - 360 с.