

ЛИТЕРАТУРА

1. Вислович А.Н., Дударев В.В., Сулоева Л.В. Магнитоэлектрические характеристики магнитных жидкостей на нефтяных и синтетических маслах // 5 Всесоюзное совещание по физике магнитных жидкостей. – Пермь, 1990. С. 44 – 46.
2. Vislovich A.N., Lesnicovich A.I., Vorobyova S.A., Shunkevich T.M. Sixth int. Conf. on magnetic fluids. – Paris. – 1992. – P.508 – 509.
3. Вислович А.Н., Лесникович А.И. Воробьева С.А., Шункевич Т.М. Магнитоэлектрическая фракция в технических ферроколлоидах // МГ. – 1993. – №2. – С. 35 – 42.
4. Вислович А.Н., Тихонов М.М. Взаимодействие токов и магнитов в магнитной жидкости // Труды БГТУ. Серия физ.-мат. наук. – Минск, 1998. Вып. VI. С.56 – 64.
5. Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б. Отражение пространственной гармоника магнитоэлектрического поля от намагничивающегося слоя // Труды БГТУ. Серия физ.-мат. наук. – Минск, 1999. Вып. VII. С.78–91.
6. Вислович А.Н. Феноменологическое уравнение статического намагничивания магнитных жидкостей // МГ. – 1990. – №2. – С.54–60.

УДК 661.048

Н.И. Воробьев, профессор; О.Б. Дормешкин, доцент; В.И. Шатило, аспирант

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ РАСТВОРОВ ФОСФАТОВ АММОНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

In this article the possibilities of ammonium phosphates pure solutions production from different technical products have been investigated.

Анализ современных тенденций развития производства минеральных удобрений показывает, что значительное внимание уделяется повышению качества при одновременном снижении себестоимости продуктов.

Причем если ранее под термином «повышение качества минеральных удобрений» подразумевалось, прежде всего увеличение суммарного содержания питательных компонентов и улучшение физических свойств, то в настоящее время акценты делаются на снижение содержания вредных и нежелательных примесей, в первую очередь хлора и фтора.

Известно, что некоторые сельскохозяйственные культуры хлорофобны и для них крайне нежелательной примесью является хлор. Особенно актуальна данная проблема для тепличного овощеводства в связи с широким внедрением капельной (точечной) системы внесения питательных элементов, не допускающей наличия в составе применяемых удобрений, помимо вышеуказанных примесей, водонерастворимых компонентов.

Это предопределило развитие производства новых видов минеральных удобрений – комплексных водорастворимых бесхлорных удобрений. К сожалению, до настоящего времени производство этих видов удобрений в Беларуси отсутствует при потребности в данных удобрениях, оцениваемой в несколько тысяч тонн, внутри республики и практически неограниченном спросе на мировом рынке.

Одним из наиболее востребованных видов бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений являются удобрения на основе фосфатов калия. Традиционная технология их получения основана на нейтрализации термической фосфорной кислоты гидроксидом либо карбонатом калия. Данные продукты в республике не производятся,

поэтому себестоимость получаемого по этой технологии фосфата калия будет близка к стоимости импортируемого удобрения.

Наибольший интерес для условий республики представляет конверсионный метод получения фосфатов калия, основанный на конверсии фосфорнокислого аммония хлористым калием. Изучению этого процесса посвящен целый ряд работ [1 – 3], однако в их основе лежит конверсия растворов моноаммонийфосфата, полученных из реагентов реактивной квалификации или термической фосфорной кислоты.

Можно прогнозировать, что организация рентабельного производства комплексных водорастворимых бесхлорных удобрений в Республике Беларусь возможна только в случае использования для получения исходных растворов фосфатов аммония технических продуктов, производимых в республике, а именно: экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса производства Гомельского химического завода.

Экстракционная фосфорная кислота содержит в своем составе от 0,3 до 1,7 – 2,0% фтора в виде гексафторкремниевой кислоты, а также соединения полуторных металлов (фосфаты и сульфаты железа, алюминия), которые в процессе нейтрализации переходят в водонерастворимые формы. Аммофос представляет собой смесь моно- и диаммонийфосфатов, полученную путем аммонизации неочищенной экстракционной фосфорной кислоты, поэтому значительная часть ингредиентов аммофоса не является водорастворимой.

Таблица 1

Состав исходных реагентов (мас. дол. %)

Исходные реагенты	P ₂ O ₅ ОБЩ	P ₂ O ₅ В/Р	NH ₄ ⁺	F ⁻	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
УЭФК	52,70	-	-	0,33	0,29	1,34
Аммофос	52,21	48,8	15,91	0,59	0,31	1,60

Целью исследований, представленных в настоящей работе, явилось изучение возможности получения чистых растворов фосфатов аммония на основе технических продуктов – экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса.

Исходный состав технического аммофоса и упаренной экстракционной фосфорной кислоты (УЭФК) Гомельского химзавода представлен в табл. 1.

Исследования по получению чистых растворов фосфатов аммония проводились по двум направлениям:

1) нейтрализация УЭФК аммиачной водой, содержащей 23,4% аммиака. Аммиачная вода и вода для разбавления исходной кислоты вводились в количестве, необходимом для достижения определенной величины рН и получения насыщенных при заданной температуре растворов;

2) выщелачивание аммофоса водой при температуре 60 °С в течение 1 – 2 часов с последующей фильтрацией образующейся суспензии и получением насыщенных при заданной температуре растворов.

Жидкую и твердую фазы анализировали на содержание различных форм фосфора, аммонийного азота, фтор-иона и полуторных оксидов по известным методикам.

Процессы аммонизации экстракционной фосфорной кислоты лежат в основе промышленных методов получения технических фосфатов аммония, в частности аммофоса, поэтому в литературе имеется достаточно много данных о характере распределения отдельных ингредиентов фосфорной кислоты в различных интервалах рН [4, 5]. Анализ

литературных данных позволяет сделать вывод, что для достижения максимальной степени удаления примесей полуторных металлов, а также фтора из экстракционной фосфорной кислоты величина рН аммонизации должна составлять не менее 4,5. При этом мольное соотношение аммиака к фосфору в жидкой фазе близко к его соотношению в моноаммонийфосфате.

Результаты экспериментов по аммонизации УЭФК и выщелачиванию аммофоса представлены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение фосфора при нейтрализации упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиаком и выщелачивании аммофоса водой (без промывки осадка)

Исходное сырье		Шламовый осадок						Раствор фосфатов аммония				
Наименование	Масса, г	Масса вл., г	W, %	Состав в пересчете на сухое вещество, %				Масса, г	Состав, %		рН	Степень извлечения
				P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ усв	P ₂ O ₅ в/р	NH ₄ ⁺		P ₂ O ₅	NH ₄ ⁺		
УЭФК	100	43,3	60,8	56,98	55,08	42,82	12,65	263,0	16,14	4,85	4,5	81,7
Аммофос	100	49,2	55,5	43,92	42,43	28,34	12,97	270,5	15,75	4,87	4,0	81,6

Как видно из представленных данных, содержание фосфора в фильтрате составляет от 15,75 до 16,14 мас. дол.% в пересчете на P₂O₅, что близко к его содержанию в насыщенных растворах моноаммонийфосфата при 20 °С (16,8% по P₂O₅). Мольное соотношение NH₃ : H₃PO₄ в фильтрах после аммонизации УЭФК равно 1,18 – 1,20, а после выщелачивания – 1,20 – 1,21, что свидетельствует о присутствии основной части фосфора в виде моноаммонийфосфата и, частично, в виде двухзамещенного фосфата аммония.

Обращает внимание значительное различие величины рН образующихся растворов на базе УЭФК (рН=4,5) и аммофоса (рН=4,05), несмотря на близкие мольные соотношения в них NH₃ : H₃PO₄. Это противоречие, по-видимому, обусловлено различным содержанием сульфат-иона в исходном аммофосе и фосфорной кислоте (см. табл. 3). Содержание сульфат-иона, присутствующего в виде сульфата аммония, в аммофосе более чем в три раза превышает его содержание в кислоте, и, как следствие, содержание сульфат-иона в растворах фосфатов аммония, полученных из аммофоса, на 2,32% выше, чем в растворах на основе УЭФК, что составляет 3,19% в пересчете на сульфат аммония. Если не учитывать азот, связанный в виде сульфата аммония, то тогда фактическое соотношение NH₃ : H₃PO₄ в растворе на основе аммофоса оказывается близким к единице, что соответствует мольному соотношению этих компонентов в моноаммонийфосфате и объясняет более низкую величину рН растворов при равном мольном соотношении NH₃ : H₃PO₄.

Степень извлечения фосфора в раствор при нейтрализации УЭФК составляет 81,7%, а при выщелачивании аммофоса водой – 81,6% (см. табл. 2). Причем от 64,5 до 75% фосфора в шламовом осадке находится в водорастворимой форме. Это может быть обусловлено тем, что отделяемые осадки содержат значительное количество влаги (от 55 до 60%), представляющей собой растворы фосфатов аммония, аналогичные по составу отделяемому маточнику. В процессе сушки осадка эта водорастворимая часть фосфора остается в нем.

Таблица 3

Распределение сульфат-иона при нейтрализации упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиаком и выщелачивании аммофоса водой

Исходное сырье			Шламовый осадок			Раствор фосфатов аммония		
Наименование	Содержание сульфат-иона		Масса сухого, г	Содержание сульфат-иона		Масса, г	Содержание сульфат-иона	
	%	г		%	г		%	г
УЭФК	3,99	3,99	16,95	3,07	0,52	263,05	1,18	3,10
Аммофос	10,66	10,66	21,88	5,48	1,20	270,50	3,50	9,46

Для проверки данного предположения, а также с целью улучшения технико-экономических показателей процесса за счет снижения потерь фосфора с осадком, были проведены дополнительные опыты по отмывке осадка водой.

Как показали полученные результаты, введение дополнительной стадии отмывки обеспечило значительное снижение содержания водорастворимых форм фосфора с 43 до 8,55% в осадке на основе УЭФК и с 32,17 до 6,18% в осадке на основе аммофоса. При этом общие потери фосфора с осадком снизились с 18,3 – 18,4 до 8,5 – 6,16%.

Образование промывных растворов не является серьезной экологической проблемой и не приведет к дополнительным потерям фосфора и азота, поскольку планируется возврат данных промывных вод на стадию разбавления исходной УЭФК или выщелачивания аммофоса. Выполненные расчеты материального баланса по воде подтверждают техническую возможность этого.

Основная цель настоящей работы – получение чистых растворов фосфатов аммония, не содержащих примесей, поэтому важным этапом исследований явилось изучение распределения соединений полуторных металлов и фтора в процессе аммонизации УЭФК и выщелачивания аммофоса.

Таблица 4

Распределение фтора и соединений полуторных металлов в процессе нейтрализации УЭФК и выщелачивания аммофоса водой

Приход с фосфорной кислотой				Распределение							
				в осадке (в пересчете на сухое вещество)				в фильтрате			
Масса, г	F ⁻ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	Масса, г	F ⁻ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	Масса, г	F ⁻ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %
100	0,33	0,29	1,34	16,95	1,84	1,71	7,69	263,05	0,0059	отсутств.	0,014
Приход с аммофосом				в осадке (в пересчете на сухое вещество)				в фильтрате			
Масса, г	F ⁻ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	Масса, г	F ⁻ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	Масса, г	F ⁻ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %
100	0,59	0,31	1,6	20,97	2,29	1,25	7,06	268,35	0,04	отсутств.	0,034

Анализ характера распределения примесей полуторных металлов и фтора между осадком и фильтратом показывает, что они практически полностью переходят в состав твердой фазы (табл. 4). Отсутствие соединений железа в фильтрате подтверждается качественной реакцией, а остаточное содержание фтора, равное 0,0059%, находится в

пределах погрешности аналитического метода определения фтора. Следовательно, полученные в ходе эксперимента насыщенные растворы фосфатов аммония могут быть использованы для получения водорастворимых комплексных РК удобрений.

Однако в ходе проведения исследований по получению растворов фосфата аммония путем аммонизации УЭФК отмечался тот факт, что через определенный промежуток времени (около 24 ч) происходило частичное помутнение фильтрата и образование незначительного количества трудноидентифицируемого осадка. По-видимому, имеет место химическое старение содержащейся в жидкой фазе кремниевой кислоты, образующейся в процессе аммонизации гексафторкремниевой кислоты по схеме золь – гель – кремнегель. Это является нежелательным фактом, поскольку также приведет к загрязнению продукта, и поэтому данный осадок должен быть предварительно удален.

Выдерживание образующихся в результате выщелачивания аммофоса растворов фосфата аммония в течение 48 ч не сопровождалось выпадением дополнительного осадка либо его помутнением.

Химический анализ осадков, отделяемых на стадии выщелачивания и нейтрализации, а также литературные данные [5] позволяют сделать вывод о том, что их состав представлен следующими основными соединениями: комплексными фосфат-фторидами полуторных металлов $(Al,Fe)NH_4HF_2PO_4$, $(Al,Fe)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, а также $CaHPO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2SiF_6$, $NH_4H_2PO_4$.

Наличие в составе этих осадков фосфат-фторидов железа и алюминия, имеющих аморфную структуру, объясняет образование в процессе выщелачивания и аммонизации коллоидной, трудноразделяемой традиционными методами седиментации и фильтрации суспензии, а также высокую остаточную влажность осадков. Плохие химико-технологические свойства осадков и сложность разделения суспензий являются серьезной технологической проблемой. Поэтому были выполнены дополнительные исследования по изучению химико-технологических свойств суспензий: коэффициента фильтрации и скорости осветления.

Результаты проведенных исследований показали, что скорость отстаивания суспензии, полученной при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком, составляет 1 – 2 мм/ч, причем высота осветленного слоя после выдерживания суспензии в течение двух суток составляла не более 30% от общей высоты слоя и далее не изменялась. Коэффициент фильтрации этой суспензии составляет $1,3 \cdot 10^{-6}$ см/с, а производительность фильтра по влажному осадку равна 7 – 10 кг/м² ч.

В то же время скорость отстаивания суспензии, полученной при выщелачивании аммофоса водой, составила 4 – 5 мм/ч, а высота осветленного слоя после выдерживания суспензии в течение двух суток – 53% от общей высоты слоя. Коэффициент фильтрации этой суспензии составил $2,8 \cdot 10^{-6}$ см/с, а производительность фильтра по влажному осадку возросла до 15 – 20 кг/м² ч. Полученные данные показали, что процесс разделения суспензий методом отстаивания или фильтрации протекает с очень малой скоростью.

С целью интенсификации процессов разделения суспензий были проведены исследования по выявлению влияния различных типов флокулянтов на процессы отстаивания и фильтрации. В качестве флокулянтов использовали водорастворимые анионные, катионные и неионогенные полимеры, полученные на основе полиакриламида типа Praestol. Проведенные исследования показали, что введение в состав суспензий индивидуальных флокулянтов различного типа в количестве от 5 до 100 г/м³ не оказывает

существенного влияния на скорость отстаивания и скорость фильтрации. В то же время при обработке суспензий смесью анионоактивных и катионоактивных флокулянтов скорость осветления суспензий возрастает в 5 – 10 раз, особенно интенсивно в начальный период времени (см. рис.).

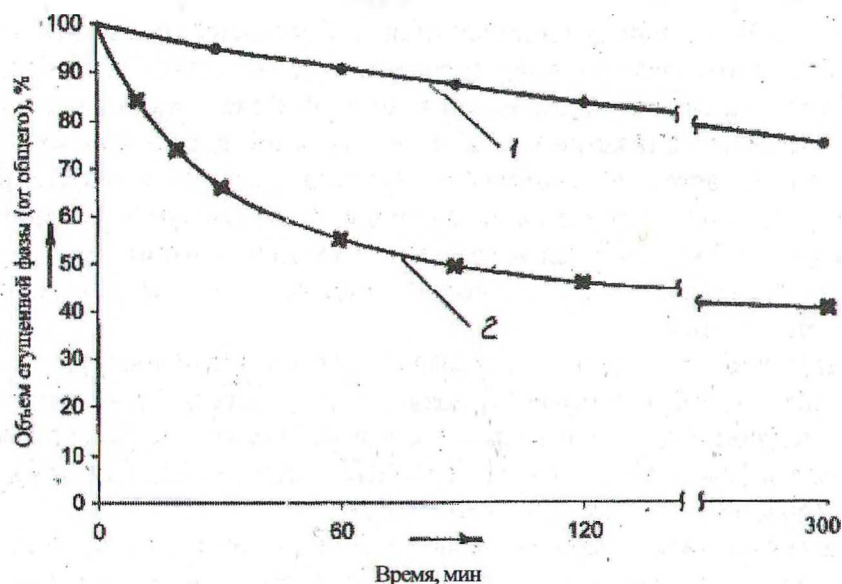


Рис. Зависимость объема сгущенной фазы от продолжительности отстаивания:
1 — без флокулянтов; 2 — в присутствии флокулянтов

Однако рецептура флокулянтов и их дозировка требуют постановки дополнительных исследований.

Таким образом, результаты исследований позволяют сделать вывод, что получение насыщенных растворов моноаммонийфосфата, не содержащих каких-либо вредных либо водонерастворимых примесей, возможно как путем аммонизации упаренной экстракционной фосфорной кислоты, так и путем выщелачивания аммофоса. В то же время использование аммофоса представляется предпочтительным, поскольку, во-первых, обеспечивается достижение более высокого выхода конечного продукта вследствие меньшего содержания в получаемых растворах двухзамещенного фосфата аммония, во-вторых, отсутствует явление образования вторичного осадка в процессе старения. Кроме того, с технологической точки зрения использование аммиака либо аммиачной воды резко ужесточает требования техники безопасности и повышает категоричность производства. Введение стадии дополнительной отмывки обеспечивает значительное снижение остаточного содержания фосфора в фторфосфатных шламах и улучшает технико-экономические показатели процесса.

С целью дальнейшей интенсификации и совершенствования данного процесса планируется проведение дополнительных исследований стадии сгущения и разделения суспензий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н.С., Зворыкин А.Я., Кеткович В.Я. Твердые растворы фосфатов калия и аммония // ИСФХА АН СССР. — 1948. Т.16. — С. 108 – 126.

2. Равич М.И., Попова З.В. Поле твердых растворов фосфатов калия и аммония в водной взаимной системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при 0°C // ИСФХА АН СССР. – 1941. Т.14. – С. 373 – 386.

3. Зворыкин А.Я., Перельман Ф.М. Физико-химические основы метода производства нового вида бесхлорных концентрированных удобрений // ЖНХ. – 1956. Т.1. №7. – С. 1523 – 1532.

4. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. – М.: Химия, 1988. – 320 с.

5. Гаврилюк Н.И. Получение аммофоса с пониженным содержанием фтора на базе фосфоритов Каратау: Дис. ... канд. техн. наук. – Минск, 1984. – 206 с.

УДК 661.833

Н.И. Воробьев, профессор; О.Б. Дормешкин, доцент; Д.М. Новик, аспирант

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

In this article the influents of urea on potassium nitrate production process by conversion method have been investigated.

Анализ рынка минеральных удобрений показывает, что в настоящее время большим спросом среди потребителей пользуется нитрат калия. Это обусловлено тем, что данное удобрение является концентрированным, комплексным НК удобрением, не содержащим в своем составе хлора. Кроме того, удобрение является полностью водорастворимым, физиологически нейтральным. Все это предопределило широкое применение нитрата калия при выращивании сельскохозяйственных культур в тепличных хозяйствах по современным агротехнологиям.

Несмотря на очевидную перспективность и ценность, производство данного вида удобрения в Республике Беларусь отсутствует, что объясняется, в свою очередь, отсутствием производства гидроксида либо карбоната калия, являющихся исходным сырьем для получения нитрата калия по известным технологиям.

Анализ литературных данных о способах получения нитрата калия позволяет сделать вывод, что наибольший интерес для условий Республики Беларусь представляют конверсионные методы, основанные на реакциях обменного разложения между различными нитратами и хлоридом калия. В качестве нитратов предлагается использование нитратов натрия, кальция, аммония (аммонийной селитры).

Обменное разложение между хлористым калием и нитратом аммония протекает по реакции:



Ранее авторами был выполнен цикл исследований процесса конверсии в четырехкомпонентной взаимной водной системе $\text{K}, \text{NH}_4 // \text{NO}_3, \text{Cl}$, в результате чего определен оптимальный режим проведения конверсионного процесса получения нитрата калия на основе растворов аммонийной селитры и хлорида калия (концентрация раствора NH_4NO_3 – 50%, норма расхода KCl – 50% от стехиометрической, температура конверсии 60°C , температура кристаллизации KNO_3 – 20°C) [1,2]. В ходе конверсии наряду с основным продуктом – нитратом калия – образуется значительное количество маточного конверсионного раствора, содержащего хлористый аммоний, а также