

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЕСФТОРЕННОГО ФОСФАТА АММОНИЯ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Васинкевич А.А., студентка 4 курса

Научный руководитель: канд. техн. наук, доцент Шатило В.И.
*УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Беларусь*

Фосфаты аммония применяются в различных областях – это пищевая, фармацевтическая промышленность, использование в качестве антипиренов для пропитки тканей, древесины и строительных материалов с целью придания им огнестойкости. Но наиболее широкое применение эти соединения находят в сельском хозяйстве в качестве комплексных удобрений. Фосфор – элемент необходимый для жизнедеятельности всех живых организмов (человека, животных, рыб, растений). Кроме фосфора важными минеральными элементами в рационе животных являются кальций, натрий, азот и др.

Производство фосфатов аммония, натрия, калия и кальция высокой степени чистоты основано на нейтрализации термической фосфорной кислоты. Высокая стоимость очищенных марок ортофосфорной кислоты обуславливает высокую конечную стоимость получаемых солей.

Использование относительно дешевого сырья – экстракционной фосфорной кислоты, позволит снизить себестоимость фосфатов аммония. Проблема заключается в том, что, фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит до 15 мас.% примесей.

В литературе имеются многочисленные сведения о способах очистки экстракционной фосфорной кислоты от одной или нескольких примесей с использованием различных методов. Каждый из этих методов имеет определенные достоинства и недостатки, однако основным их недостатком является узкая избирательность к определенным группам примесей. Поэтому для достижения требуемой степени чистоты фосфорной кислоты приходится прибегать к различным сочетаниям нескольких методов.

Один из методов очистки фосфорной кислоты – осаждение примесей при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты [3,4].

Сущность процесса заключается в нейтрализации кислоты с последующим отделением нерастворимых примесей и кристаллизацией солей фосфорной кислоты из очищенного (в том числе от фтора) раствора.

Целью работы является исследование возможности получения обезфторенных фосфатов аммония из экстракционной фосфорной кислоты, получаемой сернокислотной экстракцией из фосфоритов Марокко.

В работе использовалась упаренная экстракционная фосфорная кислота, производимая на ОАО «Гомельский химический завод» (Республика Беларусь) из фосфоритов Марокко.

Состав кислоты (мас. %): P_2O_5 общ – 50,5; CaO – 0,47; MgO – 0,30; SO_4^{2-} – 3,45; F⁻ – 0,263; Fe_2O_3 – 1,10; Al_2O_3 – 0,24.

Получение растворов фосфатов аммония проводилось путем нейтрализации упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиачной водой, содержащей 24,5% аммиака.

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 [3,4].

Нейтрализация упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиачной водой проводилась с получением насыщенных при температуре 20°C раствора моноаммонийфосфата и дальнейшей выдержкой при температуре 60-65 °С (температура, которая развивалась в условиях опыта за счет теплового эффекта реакции) в течение 60-70 мин. Выдержка проводилась для того, чтобы комплексные фторфосфаты железа и алюминия, образующие устойчивые пересыщенные растворы, находящиеся в метастабильном состоянии, перешли в более стабильное состояние, что сопровождается выделением дополнительного количества твердой фазы. При совместном присутствии в кислоте фосфатов железа и алюминия фосфат алюминия практически осаждается полностью за 1 ч при рН 4,2–5,0 [2,3].

Нейтрализацию кислоты аммиачной водой проводили в стеклянном реакторе, перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки с подогревом MS7-H550-S DLAB, а контроль рН в ходе процесса осуществляли с помощью рН-метра HANNA HI 221. После завершения процесса нейтрализации проводили отделение фторфосфатного шлама от раствора фосфата аммония путем фильтрации суспензии.

Аммонийфосфатный раствор далее упаривали до концентрации 55-57% и осуществляли кристаллизацию фосфата аммония при 20°C, по окончании которой твердую фазу отделяли от маточного раствора.

Фторфосфатный шлам анализировали на содержание общей и водорастворимой форм фосфора, аммонийного азота, фторид-иона, полуторных оксидов, оксидов кальция и магния, сульфат-иона по известным методикам. Раствор фосфата аммония и кристаллический фосфат аммония анализировали на содержание водорастворимой формы фосфора, аммонийного азота, фторид-иона. Анализы выполнялись с использованием стандартных методов [1].

Содержание основных компонентов в шламе и в растворе фосфата аммония, полученных нейтрализацией упаренной экстракционной

фосфорной кислоты водным раствором аммиака до pH=4,5 представлены в таблице.

Таблица – Распределение основных компонентов при нейтрализации упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиаком

Компоненты	Содержание, мас.%	
	Осадок фторфосфатного шлама	Раствор фосфата аммония
P ₂ O ₅ общ.	49,61	-
P ₂ O ₅ вод.	38,90	16,15
NH ₄ ⁺	13,25	4,86
CaO	3,58	-
MgO	1,09	0,056
Fe ₂ O ₃	8,51	-
Al ₂ O ₃	1,96	-
SO ₄ ²⁻	2,23	1,16
F ⁻	1,182	0,532
Влага	56,74	-

Влажность осадка фторфосфатного шлама составила 57%, выход сухого осадка на 100 г кислоты – 13%. Мольное соотношение NH₃:H₃PO₄ в фильтрате после аммонизации кислоты равно 1,19:1,0, что свидетельствует о присутствии основной части фосфора в виде моноаммонийфосфата и частично в виде диаммонийфосфата.

Степень перехода фосфора в осадок составляет 12,65%. Причем, до 78% фосфора находится в водорастворимой форме. Это может быть обусловлено тем, что отделяемые осадки содержат значительное количество влаги, представляющей собой растворы фосфатов аммония, аналогичные по составу отделяемому маточнику. В процессе сушки осадка эта водорастворимая часть фосфора остается в нем. Степень перехода аммонийного азота (11,15%) и водорастворимого фосфора в состав фторфосфатного шлама существенно коррелируют между собой.

Степень осаждения соединений железа и алюминия в твердую фазу достигает 99,9%, фторид-иона – 58%. Низкая степень перехода сульфат-иона в твердую фазу (8,12%) объясняется образованием при взаимодействии с аммиаком растворимого сульфата аммония, который остается в составе раствора. Соединения кальция осаждаются на 98% в виде фосфата и сульфата кальция, степень осаждения соединений магния – 48%. Это свидетельствует о том, что значительная часть магния в виде хорошо растворимого сульфата магния остается в растворе фосфата аммония.

Состав раствора представлен водорастворимыми соединениями – NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, (NH₄)₂SiF₆. Присутствие трех последних соединений обусловлено наличием в упаренной экстракционной фосфорной кислоте серной и гексафторкремниевой кислот, при аммонизации которых образуются эти соли.

Анализ химического состава фторфосфатного шлама, а также литературных данных [2] позволяют сделать вывод о том, что его состав

представлен следующими основными соединениями: комплексными фосфат-фторидами железа и алюминия $(Al,Fe)NH_4HPO_4F_2$; $(Al,Fe)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, в которых магний изоморфно замещает алюминий. В присутствии фторид-иона образуется соединение $NH_4RMg_n(HPO_4)_2(F,OH)_{2n+1}$. Но значительная часть магния остается в жидкой фазе. В составе осадка также присутствуют $CaHPO_4$ и $CaSO_4$. Все эти соединения образуют гелеобразный труднофилтруемый осадок, структура которого до конца не выяснена.

Таким образом, проведение нейтрализации упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиаком при $pH=4,5$ позволяет осуществить очистку УЭФК от большей части присутствующих в ней примесей.

Из очищенного от нерастворимых примесей раствора фосфата аммония получен кристаллический осадок следующего состава (мас.%): $P_2O_5 - 55,2$; $NH_4^+ - 11,8$; $SO_4^{2-} - 3,0$; $F^- - 0,008$; $MgO - \text{отс}$; нерастворимый остаток – 0,007.

В результате выполненных исследований по изучению процесса нейтрализации аммиаком упаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфатного сырья Марокко, установлена принципиальная возможность получения чистых обесфторенных растворов фосфатов аммония на ее основе. Полученные в результате кристаллизации фосфаты могут найти применение в качестве технических и удобрительных и кормовых фосфатов аммония.

Список использованных источников:

1. Винник М.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218с.
2. Гришина И.А. Физико-химическое исследование состава и свойств алюможелезоаммонийфосфатов – компонентов комплексных удобрений – фосфатов аммония и нерастворимых антипиренов: Автореф. дис. ...канд. хим. наук: 05.17.01 / НИУИФ. М., 1974. 29 с.
3. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с.
4. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.