

ПОЛУЧЕНИЕ ОДИНАРНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА ИЗ ОЧИЩЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО КЫЗЫЛКУМА

Нажмиддинов Рихситилла Юнусали угли
ст. преподаватель Наманганского инженерно-строительного института
Республика Узбекистан, г. Наманган,

Шамшидинов Исраилжон Тургунович
докт. техн. наук, проф. Наманганского инженерно-строительного
института
Республика Узбекистан, г. Наманган,
проспект Мингчинор

Турсунов Лутфилло Абдухолиқович
докторант Наманганского инженерно-строительного института
Республика Узбекистан, г. Наманган,

АННОТАЦИЯ

В работе представлены данные по изучению процессов снижения содержания фтора и сульфатов в экстракционной фосфорной кислоте путем введения в готовую экстракционную пульпу перед фильтрацией кальцийсодержащего сырья и получения одинарных фосфорных удобрений улучшенного качества на ее основе. В результате были получены продукты, содержащие удобрения состава (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 49,56 и 49,84; $P_2O_{5\text{усв.}}$ = 47,90 и 48,97; $P_2O_{5\text{в.р.}}$ = 45,11 и 46,29; CaO = 20,10 и 19,85; MgO = 0,98 и 1,07; SO_3 = 0,82 и 0,70; F = 0,75 и 0,63; H_2O = 3,26 и 3,51. При этом отношение $(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$ составляет 96,65 и 98,25%, отношение $(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$ составляет 91,02 и 92,88%, а степень обесфторивания продуктов составляет 86,40 и 88,64%. Полученные удобрения являются высококачественными, экологически эффективными, таких как удобрений типа двойного суперфосфата.

ABSTRACT

The paper presents data on the study of the processes of reducing the content of fluorine and sulfates in extraction phosphoric acid by introducing calcium-containing raw materials into the finished extraction pulp before filtration and obtaining single phosphorus fertilizers of improved quality based on it. As a result, products were obtained containing fertilizers of the composition (wt.%): $P_2O_{5total} = 49,56$ and $49,84$; $P_2O_{5ac.c.a.} = 47,90$ and $48,97$; $P_2O_{5w.s.} = 45,11$ and $46,29$; $CaO = 20,10$ and $19,85$; $MgO = 0,98$ and $1,07$; $SO_3 = 0,82$ and $0,70$; $F = 0,75$ and $0,63$; $H_2O = 3,26$ and $3,51$. At the same time, the ratio $(P_2O_{5ac.c.a.} : P_2O_{5total}) \times 100$ is $96,65$ and $98,25\%$, the ratio $(P_2O_{5w.s.} : P_2O_{5total}) \times 100$ is $91,02$ and $92,88\%$, and the degree of defluorination of products is $86,40$ and $88,64\%$. The resulting fertilizers are high quality, environmentally effective, such as double superphosphate fertilizers.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, очистка кислоты, обесфторивания, обессульфачивания, нейтрализация кислоты, удобрения, минеральные удобрения, фосфорные удобрения.

Keywords: wet-process phosphoric acid, purification, defluoridation, desulfation, neutralization, fertilizers, mineral fertilizers, phosphoric fertilizers.

В связи с ростом потребности сельского хозяйства к фосфорным удобрениям и снижением запасов высококачественного фосфатного сырья год за годом в настоящее время привлечение низкосортного фосфатного сырья на переработку в фосфорные удобрения является одной из актуальных задач.

В настоящее время потребность к фосфатному сырью в мире составляет 190 млн. т. или 43 млн.т. в год по P_2O_5 . По прогнозам, ожидается рост потребности фосфатного сырья к 2030 году до 2 млн. т. К 2050 году потребность в фосфатном сырье вырастит до 220 млн. т или до 70 млн тонн по P_2O_5 [1].

Фтористые соединения оказывают самое вредное воздействием на окружающую среду. Исследования показывают, что фтор отрицательно

сказывается не только на растениях, но и на людях, животных, рыбах, вызывая различные серьезные заболевания [12, 14].

Некоторые растения способны накапливать значительные количества фтора. Так, в чае содержится от 57 до 1370 мг фтора на 1 кг, а в хлопчатнике – до 4500 мг фтора на 1 кг [14]. Причем фтор накапливается в семенах хлопчатника, и в случае производства хлопкового масла, переходит в него. Исследования показывают, что при поступлении фтора в почву, в том числе с минеральными удобрениями, содержание фтора в урожае возрастает [4]. Количество поглощаемого растениями фтора возрастает еще больше в присутствии азотно-фосфорно-калийных удобрений [15].

Основным источником поступления фтора в почву являются фосфорсодержащие удобрения. Так, апатиты и фосфориты содержат в среднем 3,0 и 2,7% фтора, соответственно. Выпускаемые на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) содержит до 1,5% фтора. Методы осаждения из кислоты щелочными металлами в виде кремнефторидов малоэффективны, так как кислота практически не содержит кислоторастворимого кремния [16].

При извлечении фтора из фосфатного сырья и его использовании решаются две проблемы: расширение производства соединений фтора и предотвращение загрязнения биосферы из-за выброса фтора в окружающую среду. Часть фтора в фосфатном сырье отделяется в процессе экстракции, а оставшая часть отделяется при упарке пульпы, грануляции и сушки продукта. Относительной доли фтора в продукте снижается также нейтрализацией экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфатов, компонентами не содержащих фтора [10, 13, 19].

Имеются материалы по обессульфачиванию обесфторенной ЭФК небогащенным фосфатным сырьем Центральных Кызылкумов [2], карбонатом, оксидом кальция, мытым обожженным фосфоритом [5, 8, 11, 17, 18]. Однако материалов по одновременной очистке от фтора и сульфатов

серно-фосфорнокислотной экстракционной пульпы при получении ЭФК Центральных Кызылкумов не найдены.

Поэтому, исследования, направленные на изыскание методов очистки ЭФК одновременно от фтора и сульфатов являются актуальными.

Для исследований использовали карбонат кальция (х.ч.), мытый обожженный фосконцентрат (МОФК) Центральных Кызылкумов, состава в масс. %: $P_2O_5 = 26,42$; $CO_2 = 3,15$; $CaO = 52,29$; $MgO = 0,87$; $R_2O_3 = 1,13$; $SO_3 = 2,83$; $F = 2,94$; н.о. = 1,69 и известняк, состава (масс. %): $CaO = 54,09$, $MgO = 1,07$, $R_2O_3 = 0,19$, $SO_3 = 0,09$, $CO_2 = 43,65$, $H_2O = 0,29$, нерастворимый остаток = 0,62.

Осаждение фтора и сульфатов из экстракционной пульпы проводили карбонатом кальция и МОФК при норме оксида кальция 60-150% на образование фторида кальция и 80-100% на связывание SO_3 . Карбонат кальция и МОФК вводили в фосфорнокислотногоипсовую пульпу перед фильтрацией.

Опыты проводили на лабораторной, модельной установке непрерывного действия, состоящей из двухсекционного экстрактора с изолированным электронагревательным слоем, снабженный электромешалками и дозаторами кислот и фосмуки.

Разложение фосфорита осуществляли смесью серной и оборотной фосфорной кислот в дигидратном режиме. Система работала без циркуляции пульпы. Соотношение жидкой и твердой фаз $Ж:Т=(2,5\div 3,0):1$. Перед началом работы обе секции экстрактора были заполнены экстракционной пульпой, предварительно полученной в условиях дигидратного режима из стандартного сырья.

Время пребывания экстракционной пульпы в первой секции реактора (процесс экстракции) 3 часа, а во втором реакторе (процесс обесфторивания и обессульфачивания) 30 минут.

Химический анализ сырья, промежуточных и конечных продуктов проводили по известным методикам [3, 6, 7, 9].

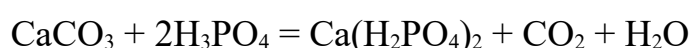
Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

Влияние нормы карбоната кальция на химический состав ЭФК и распределение фтора по фазам (при Ж:Т=3,0:1)

Наименование показателей	Суммарная норма карбоната кальция на связывание фтора, % от стехиометрии						
	-	60	80	100	120	140	150
Норма карбоната кальция на связывание свободной H ₂ SO ₄ , % от стехиометрии	-	80	100	100	100	100	100
Химический состав экстракционной фосфорной кислоты, масс. %							
P ₂ O ₅	17,23	17,28	17,25	17,19	17,10	16,98	16,90
CaO	0,32	0,39	0,54	0,88	1,40	2,21	2,73
MgO	0,66	0,72	0,71	0,68	0,68	0,67	0,67
SO ₃	1,21	0,47	0,28	0,26	0,25	0,25	0,24
R ₂ O ₃	1,17	1,09	1,08	1,08	1,07	1,08	1,07
F	1,18	0,62	0,46	0,29	0,24	0,23	0,22
взвеси	0,29	0,31	0,27	0,24	0,21	0,18	0,15
Степень перехода фтора, %							
В фосфогипс	41,3	69,1	74,5	81,8	84,9	85,2	85,4
В газовую фазу	5,1	5,1	4,9	4,4	4,2	4,1	4,0
Всего	46,4	74,2	79,4	86,2	89,1	89,3	89,4

Из таблицы 1 видно, что при получении ЭФК без введения карбоната кальция степень перехода фтора в газовую фазу составляют 5,1% от общего количества в фосфорите, в фосфогипс переходит 41,3% и остается в составе ЭФК 53,6% фтора. При введении карбоната кальция в экстракционную пульпу могут протекать следующие реакции:



При введении карбоната кальция и образовании фторида кальция уменьшается количество фтора, выделяемого в газовую фазу с 5,1 до 4,0%, что указывает на выделение основного его количества в начале процесса в первом реакторе. Общая степень перехода фтора в газовую фазу и фосфогипс с введением CaCO₃ в процессе разложения при норме 100-150%, составляет 86,2-89,4%. Содержание фтора в ЭФК при этом составляет 0,22-0,29%, что в 4,1-5,4 раза меньше, чем в случае без введения карбоната кальция.

Степень обесфторивания ЭФК при норме 100-120% СаО в виде СаСО₃ на содержание фтора составляет 75,4-78,9%, а обессульфачивания 78,2-79,3% при норме 100%. При норме карбоната кальция свыше 120% из расчета на имеющееся содержание фтора и сульфатов в кислоте степени обесфторивания и обессульфачивания изменяются незначительно. Количества фтора, остающееся в составе ЭФК, составляет 10,6-13,8% от общего количества в фосфорите. При изменении нормы карбоната кальция на имеющийся фтор в фосфорите от 60 до 100% наблюдается дополнительный переход фтора в фосфогипс на 27,8-40,5%. Повышение нормы карбоната кальция до 120-150% увеличивает степень перехода фтора в твердую фазу всего лишь на 3,1-3,6%. При этом коэффициенты разложения, извлечения, отмывки и выхода составляют 98,8-99,1%, 96,1-96,3%, 99,0-99,2% и 95,3%, соответственно, для норм карбоната кальция на связывание фтора от 60 до 150% и избыточной серной кислоты от 80 до 100%. Избыточное содержание карбоната кальция при осаждении фтора из ЭФК расходуется на образование сульфата кальция, с имеющейся в избытке серной кислотой, и монокальцийфосфата, взаимодействием с фосфорной кислотой. Из данных таблицы 1 видно, что содержание SO₃ снижается с 1,21% до 0,24-0,26%, фтора с 1,18% до 0,22-0,29%, а содержание оксида кальция повышается с 0,32% до 0,88-2,73%. При этом степень перехода фтора в газовую фазу при экстракции снижается с 5,1% до 4,2-4,4%, а в фосфогипсе увеличивается с 41,3% до 81,8-84,9%.

В таблице 2 приведены результаты по обесфториванию и обессульфачиванию ЭФК мытым обожженным фосконцентратом Центральных Кызылкумов. В отличие от использования в процессе очистки кислоты карбоната кальция, при использовании МОФК повышается содержание P₂O₅ в продукционной ЭФК с 16,90-17,28% до 20,15-21,89%, содержание СаО в кислоте составляет 1,26-2,15% при норме 100-150% на образование сульфата кальция, содержания MgO и SO₃ примерно такие же, содержание фтора снижается в кислоте до 0,31%. При этом содержание сульфатов снижается с

2,22% до 0,47-0,48%, фтора с 1,32% до 0,30-0,36%, степень перехода фтора в газовую фазу при экстракции снижается с 5,3% до 4,3-4,5%, а в фосфогипсе увеличивается с 40,5% до 81,8-84,7%.

Таблица 2

Влияние нормы МОФК на химический состав ЭФК и распределение фтора по фазам (при Ж:Т=2,5:1)

Наименование показателей	Норма фосфорита на связывание фтора, % от стехиометрии						
	-	60	80	100	120	140	150
Норма мытого обожженного фосконцентрата на связывание свободной H ₂ SO ₄ , % от стехиометрии	-	80	100	100	100	100	100
Химический состав ЭФК, масс. %							
P ₂ O ₅	20,15	20,87	21,28	21,13	21,71	21,81	21,89
CaO	0,41	1,04	1,17	1,26	1,55	1,94	2,15
MgO	0,82	0,85	0,86	0,85	0,88	0,89	0,88
SO ₃	2,22	0,90	0,61	0,47	0,48	0,48	0,48
R ₂ O ₃	0,61	0,63	0,64	0,63	0,65	0,66	0,66
F	1,32	0,74	0,56	0,36	0,30	0,31	0,31
взвеси	0,25	0,34	0,31	0,25	0,27	0,28	0,19
Степень перехода фтора, %							
В фосфогипс	40,5	68,3	73,8	81,8	84,7	85,0	85,0
В газовую фазу	5,3	5,2	5,1	4,5	4,3	4,2	4,2
Всего	45,8	73,5	78,9	86,3	89,0	89,2	89,2

Проведенные исследования показали принципиальную возможность одновременного обесфторивания и обессульфачивания ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов путем введения карбоната кальция и МОФК в экстракционную пульпу. Оптимальной нормой карбоната кальция и МОФК являются 100-120% CaO на образование фторида кальция и 100% CaO на образование сульфата кальция.

После фильтрации экстракционной пульпы с использованием карбоната кальция и МОФК образуется очищенная ЭФК состава (мас. %): P₂O₅ = 17,10-17,19 и 21,71; CaO = 0,88-1,40 и 1,55; MgO = 0,68 и 0,88; SO₃ = 0,25-0,26 и 0,48; F = 0,24-0,29 и 0,30, соответственно.

С целью получения обесфторенных фосфорных удобрений улучшенного качества, содержащих фосфаты кальция и магния, изучен двухстадийный

процесс нейтрализации ЭФК кальцийсодержащим природным минералом – известняком.

Первая стадия осуществлена в процессе получения очищенной экстракционной фосфорной кислоты, путем введения карбоната кальция в количестве 100-120% CaO на осаждение фтора и 100% CaO на осаждение SO₃ (или 100/100 и 120/100% на F/SO₃).

Вторую стадию нейтрализацию проводили со стехиометрической нормой известняка, соответствующей нейтрализации очищенной ЭФК до монофосфата кальция и монофосфата магния. Полученную пульпу выпаривали до содержания 30-35% H₂O и сушили при температуре 100-105°C.

Технологические показатели процесса нейтрализации ЭФК известняком, химические составы полученных промежуточных и конечных продуктов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Технологические показатели и химический состав продуктов нейтрализации ЭФК известняком

№ п/п	Показатели	Химический состав, %			
		Суперфосфатная пульпа		Готовый продукт – фосфатов кальция и магния	
1.	Стехиометрическая норма CaCO ₃ по CaO на 1-й и 2-й стадиях процесса, %: В 1-й ступени по F В 1-й ступени по SO ₃ Во 2-й ступени – для нейтрализации ЭФК	100 100 100	120 100 100	100 100 100	120 100 100
2.	P ₂ O ₅ общий	16,86	17,07	49,56	49,84
3.	P ₂ O ₅ усвояемый	16,30	16,78	47,90	48,97
4.	P ₂ O ₅ водорастворимый	15,38	15,90	45,11	46,29
5.	CaO общий	6,84	6,80	20,10	19,85
6.	MgO общий	0,33	0,37	0,98	1,07
7.	SO ₃ общий	0,27	0,24	0,82	0,70
8.	F общий	0,26	0,22	0,75	0,63
9.	H ₂ O	67,08	66,95	3,26	3,51
10.	(P ₂ O ₅ _{св.} :P ₂ O ₅ _{общ.})x100, %	96,68	98,30	96,65	98,25
11.	(P ₂ O ₅ _{св.р.} :P ₂ O ₅ _{общ.})x100, %	91,22	93,15	91,02	92,88
12.	Степень обесфторивания, %	86,14	88,42	86,40	88,64

При нейтрализации ЭФК, очищенной от фтора и сульфатов при норме 100/100 и 120/100%, известняком при стехиометрической норме образуется фосфатная пульпа, с содержанием SO_3 0,27 и 0,24% и с содержанием F 0,26 и 0,22%, соответственно.

В результате выпарки и сушки суспензии, получены удобрения состава (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 49,56 и 49,84; $P_2O_{5\text{усв.}}$ = 47,90 и 48,97; $P_2O_{5\text{в.р.}}$ = 45,11 и 46,29; CaO = 20,10 и 19,85; MgO = 0,98 и 1,07; SO_3 = 0,82 и 0,70; F = 0,75 и 0,63; H_2O = 3,26 и 3,51.

При этом отношение $(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$ составляет 96,65 и 98,25%, отношение $(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$ составляет 91,02 и 92,88%, а степень обесфторивания продуктов составляет 86,23 и 88,50%.

Полученные удобрения являются высококачественными, экологически эффективными, таких как удобрений типа двойного суперфосфата.

На рис. 1 приведены блок-схема материальных потоков производства кальцийсодержащих одинарных фосфорных удобрений улучшенного качества.

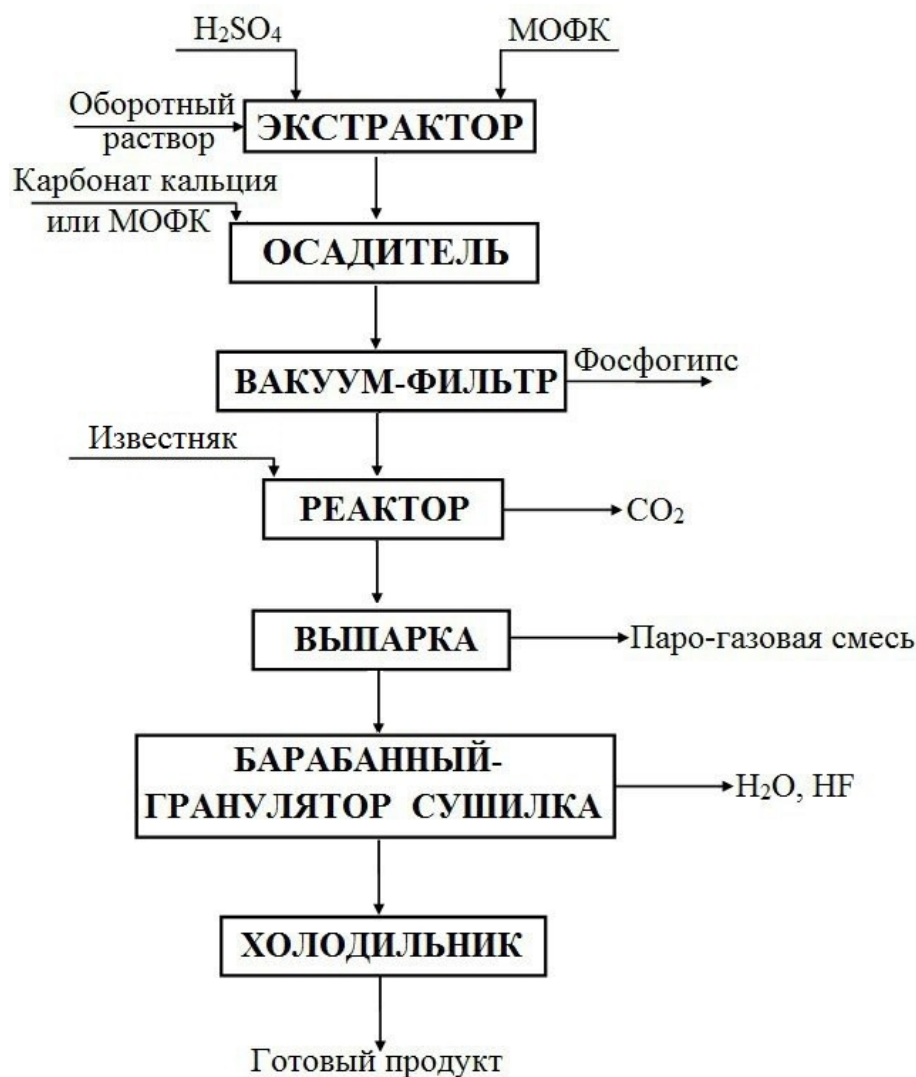


Рис. 1. Блок-схема материальных потоков производства кальцийсодержащих одинарных фосфорных удобрений улучшенного качества.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность одновременного обесфторивания и обесульфачивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов путем введения кальцийсодержащего реагента в готовую серно-фосфорнокислотную пульпу в количестве 100% из реагента на сульфаты и 100-120% из расчета на фтор. Нейтрализация очищенной ЭФК известняком из расчета 100% на образование монокальцийфосфата и мономагнийфосфата позволяет получить обесфторенные фосфорные удобрения улучшенного качества по составу близкие к двойному суперфосфату.

Список литературы:

1. Ангелов А.И. Мировое производство и потребление фосфатного сырья / А.И. Ангелов, Б.В. Левин, П.В. Классен // Горный журнал. – Москва, 2003. – № 4-5. – С. 6-11.
2. Арифджанова К.С., Хужамкулов С.З., Нормуродов Б.А., Шамаев Б.Э., Мирзакулов Х.Ч. Обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов необогащенным фосфатным сырьем. Журнал «Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув». ТГТУ, 2016. №3. С. 32-39.
3. Винник М.М., Ербанова Л.Н. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
4. Васяев Г.В., Шевченко Т.П. О содержании фтора в урожае // Записки Ленинградского с-х. ин-та. – Л.: Изд-во ЛСХИ, 1974. – Т. 218. – С.10-18.
5. Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А.С. Сернокислотная переработка фосфоритов Каратау и сложных удобрений на их основе. – М.: Издательство Lambert Academic Publishing, 2020. – 140 с.
6. ГОСТ 20851.2.75. Удобрения минеральные: Методы определения содержания фосфора. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 22 с.
7. ГОСТ 24596.4-81. Фосфаты кормовые: Методы определения кальция. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 3 с.
8. Кодирова Г.К., Шамшидинов И.Т., Тураев З., Нажмиддинов Р.Ю. Исследование процесса получения высококачественных фосфатов аммония из экстракционной фосфатной кислоты на основе фосфоритов Центрального Кызылкума // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2020. – № 12(81). – С. 71-75.
9. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 1986. – 280 с.

10. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Кодирова Г.К. Исследование процесса нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты мелом. *Universum: Химические науки: электрон. научн. журн.* 2019. – № 2(57). – С. 21-26.

11. Мирмусаева К.С. Разработка технологии производства ортофосфатов натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты Центральны́х Кызылкумов. Дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Ташкент. – 2011. – 156 с.

12. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и использовании природных ресурсов в Республике Узбекистан (1988-2007). – Ташкент, 2008. – 298 с.

13. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.

14. Степень и экономические последствия фторидного загрязнения. Обзорная информация. – Обнинск, 1983. – Вып.1. – 55 с.

15. Халитов А.Х., Розин В.И. О необходимости исключения фтора из состава минеральных удобрений / В кн. Интенсификация сельскохозяйственного производства и проблемы защиты окружающей среды. – М.: Наука, 1980. – 296 с.

16. Хужамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирмусаева К.С., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процессов получения кремнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральны́х Кызылкумов // *Химическая технология. Контроль и управление.* – Ташкент: ТГТУ, 2016. – № 1(67). – С. 34-40.

17. Шамшидинов И.Т. Переработка фосфоритов Каратау и Центральны́х Кызылкумов на экстракционную фосфорную кислоту и концентрированные фосфорсодержащие удобрения. – М.: Издательство Lambert Academic Publishing, 2021. – 225 с.

18. Gulnoza Kodirova, Boxodir Sultonov, Rikxsitilla Najmiddinov, Bakhodir Mamurov. Investigation of the Process of Purification of Wet-Process Phosphoric Acid and Production of Concentrated Phosphoric Fertilizers Based on it // Chemical Science International Journal. 30(1): 1-10, 2021; Article no.CSIJ.66045

19. Shamshidinov I.T. Noorganik moddalar va mineral o'g'itlar texnologiyasi: Darslik. – T.: IQTISOD-MOLIYA, 2014. – 324 b.