УДК 661.632.232

ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ ТИПА ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ

Шамшидинов И.Т.,
Наманган давлат техника университети
Нажмиддинов Р.Ю.,
Наманган давлат техника университети
Кодирова Г.К.,
Наманган давлат техника университети
Исраилжонова С.К.
Наманган давлат техника университети
Турсунов.Л.Т.,
Тошкент фармацевтика институти
Абдуллаев А.Н.,
Тошкент фармацевтика институти
Нишонов А.А.,
Тошкент фармацевтика институти

Аннотация. С целью использования низкосортных фосфоритов (~13% P_2O_5) к производству микроэлементсодержащих удобрений типа двойного суперфосфата изучен процесс разложения фосфорита в микроэлементсодержащей экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК) концентрацией 30-35% P_2O_5. Найдены оптимальные условия получения микроэлементсодержащих удобрений типа двойного суперфосфата.

Ключевые слова: фосфорит, низкосортные фосфориты, удобрения, фосфорные удобрения, суперфосфат, двойной суперфосфат, микроэлементы, микроудобрения.

Annotation. In order to use low-grade phosphate rock (~13% P_2O_5) for the production of fertilizers containing trace element type double superphosphate studied the decomposition of phosphorite in containing trace element wet-process phosphoric acid (WPPA), the concentration of 30-35% P_2O_5. The optimal conditions for obtaining containing trace element fertilizer type double superphosphate.

Key words: phosphorite, low-grade phosphorites, fertilizers, phosphorus fertilizers, superphosphate, double superphosphate, microelements, microfertilizers.

Annotatsiya. Annotatsiya. Past navli fosforitlardan (13% P2O5) qo‘sh superfosfat turdagi mikroelementli o‘g‘itlar ishlab chiqarishda foydalanish maqsadida, fosforitning 30-35% P2O5 konsentratsiyali mikroelementli ekstraksion fosfat

ISSN 3030-3907

kislotasida (EFK) parchalanish jarayoni tadqiq etildi. Qo‘sh superfosfat turdagi mikroelementli o‘g‘itlar olishning eng maqbul sharoitlari aniqlandi.

Tayanch iboralar: fosforit, past navli fosforitlar, o‘g‘itlar, fosforli o‘g‘itlar, superfosfat, qo‘sh superfosfat, mikroelementlar, mikroo‘g‘itlar.

Введение

В промышленности фосфорных удобрений экстракционная фосфорная кислота производится из Центральных Кызылкумских фосфоритов, содержащих более 25% P_2O_5, и далее на основе полученной экстракционной фосфорной кислоты путем аммонизации получают аммофос. В этих месторождениях также имеются большие запасы фосфоритов, в составе которых содержится ~20% P_2O_5 и ниже. Данное фосфоритное сырье по существующей технологии является непригодным для получения концентрированных фосфорных и азотно-фосфорных удобрений, а также для его обогащения. Кроме того, такие фосфориты являются непригодными с технологической точки зрения и для получения аммофоса, т.к. эффективность производства является низкой, в процессе переработки образуются большие объемы промышленных отходов – фосфогипса. В связи с этим из фосфоритов, содержащих ~20% P_2O_5, производят только простой суперфосфат (содержание питательных компонентов в продукте составляет 9-11% P_2O_5, 1-2% N). Повышенное содержание балласта (гипса) в составе суперфосфата приводит к снижению качества удобрения, уменьшению содержания в нем питательных компонентов, а очень низкое содержание усвояемого растениями P_2O_5 вызывает уменьшение коэффициента использования сырья.

С целью обогащения получаемого двойного суперфосфата – микроэлементами в легкоусвояемой форме при одновременном улучшении физико-химических и механических свойств продукта проведены исследования по растворимости цинкового возгона (цинковые возгоны содержат, %: Zn = 54,6; Fe = 0,4; Cl = 1,4; F = 0,08; Cd = 0,57) в экстракционной фосфорной кислоте (18,05% P_2O_5). Установлено, что повышение температуры от 20 до 90°С при Т:Ж = 1:10 повышает степень перехода микроэлемента от 76 до 97,2%. Существенное влияние на извлечение цинка оказывают Т:Ж и продол-жительность взаимодействия. С изменением Т:Ж от 1:3 до 1:15 при 90°С степень перехода микроэлемента в экстракционную фосфорную кислоту повышается от 80,4 до 97% [1, 2].

На основании полученных результатов проведенных изысканий можно заключить, что цинковый возгон хорошо растворяются в экстракционной фосфорной кислоте. Проанализировав полученные результаты цинковый возгон можно рекомендовать для производства цинксодержащего кальцийсодержащих азотно-фосфорных удобрений [3].

ISSN 3030-3907

Изучено влияние Т:Ж на растворимость пыли с электрофильтров печи КФП в экстракционной фосфорной кислоте, содержащей 18,05% P_2O_5. По данным химического анализа пыль с электрофильтров содержала, %: Cu = 18,0; Fe = 17,1; S = 11,4; SiO_2 = 2,4; Al_2O_3 = 1,5; CaO = 1,2; MgO = 0,3 [4].

Влияние Т:Ж на выщелачивание меди экстракционной фосфорной кислотой при продолжительности 30 мин и температурах 20 и 90°С. При Т:Ж=1:5 степень перехода меди в раствор составила 60,1 и 67,1%. Дальнейшее увеличение расхода кислоты незначительно сказывается на растворимость пыли.

Установлено, что на степень извлечения меди из пыли влияет продолжительность смешивания; до 30-40 мин растворение идет быстро, а с приближением системы к состоянию насыщения – замедляется. Дальнейшее увеличение продолжительности взаимодействия, повышает степень извлечения меди из пыли не более на 6-9%.

С повышением температуры от 20 до 90°С извлечение меди в экстракционную фосфорную кислоту возрастает. При длительности перемешивания 30 мин и Т:Ж =1:5 степень извлечения повышается от 60,1 до 67,1%, а при Т:Ж =1:10 от 70,3 до 82,1% [5-7].

Анализ результатов проведенных исследований показал, что степень извлечения меди из пыли с электрофильтров экстракционной фосфорной кислотой выше, чем при использовании термической фосфорной кислоты. Это, по-видимому, объясняется наличием серной кислоты в составе ЭФК.

На основании проведенных исследований по извлечению меди из пыли с электрофильтров печи КФП растворами различных кислот установлено, что максимальная степень извлечения меди наблюдается при использовании экстракционной фосфорной кислоты Алмалыкского АО «Аммофос-Максам».

С целью вовлечения низкосортных по P_2O_5 фосфоритов (~13% P_2O_5) в производство микроэлементсодержащих удобрений типа двойного суперфосфата изучен процесс разложения фосфорита состава в мас.%: P_2O_5 = 12,98, CO_2 = 13,80, CaO = 40,10, MgO = 0,33, Fe_2O_3 = 0,31, Al_2O_3 = 0,34, SO_3 = 1,09, F = 1,59 и н.о.=12,07 в экстракционной фосфорной кислоте с микроэлементами концентрацией 30-35% P_2O_5, полученной упариванием кислоты в присутствии нитрата аммония [3,4] при соотношении исходных компонентов фосфорит:ЭФК (100% P_2O_5)=100:100÷150 (т.е. норма ЭФК для разложения фосфорита составляет 100÷150% от стехиометрии) и при температуре 80^{O}С в течение 120 мин.

Технологические параметры получения микроэлементсодержащих удобрений типа двойного суперфосфата из низкосортных фосфоритов и химический состав продукта приведены в таблицах 1 и 2.

ISSN 3030-3907

Таблица 1

Технологические параметры получения микроэлементсодержащей суперфосфатной пульпы из низкосортных фосфоритов

Показатели	Содержание компонентов и технологические показатели при массовом соотношение фосфорит:ЭФК(100% P_2O_5)			
	100:100	100:100	100:125	100:150
Концентрация исходной ЭФК, % P_2O_5	29,7	35,2	34,5	34,9
P_2O_5 (общий), %	27,73	31,78	32,21	33,26
P_2O_5 (усвояемый), %	26,74	30,83	31,60	32,77
P_2O_5 (водорастворимый), %	22,58	26,52	27,52	28,90
CaO (общий), %	10,27	11,67	9,97	8,83
MgO (общий), %	1,45	1,66	1,74	1,78
N (общий), %	0,44	0,51	0,53	0,55
Cu, %	0,30	0,38	0,42	0,43
Zn, %	0,14	0,18	0,20	0,21
H_2O, %	37,31	29,09	29,91	29,75
$\frac{P_2O_{5усв.}}{P_2O_{5общ.}} x100, \%$	96,43	97,01	98,11	98,53
$K_р$, %	68,6	73,5	79,9	81,5

При осуществлении процесса разложения низкосортного фосфорита (~13% P_2O_5) в ЭФК с концентрацией 35,2% P_2O_5 в соотношении фосфорит:ЭФК (100% P_2O_5)=100:100 в течение 2 часа степень разложения достигает 73,5%.

Увеличение нормы кислоты в смеси приводит к возрастанию степени разложения фосфорита. Этот связано с тем, что при увеличении нормы кислоты концентрацией ~35% P_2O_5 в 1,25 раза степень разложения составляет 79,9%, а при увеличении нормы в 1,5 раза степень разложения достигает 81,5%.

При нейтрализации образующейся суспензии газообразным аммиаком находящаяся в её составе свободная кислота нейтрализуется [5]. За счёт обратимости процесса одновременно с этим происходит также частичное превращение моно- и дикальцийфосфатов в трикальцийфосфаты, в результате степень разложения фосфорита снижается. В частности, при нейтрализации газообразным аммиаком суспензии, полученной при соотношении ЭФК (100% P_2O_5)=100:100 при концентрации исходной кислоты 35,2% P_2O_5, степень разложения снижается на 8,1% и составляет

ISSN 3030-3907

65,4%. При увеличении нормы кислоты в 1,25 и 1,5 раза по отношению к фосфориту в процессе нейтрализации образующейся смеси газообразным аммиаком степень разложения фосфорита снижается соответственно на 2,3% и 1,5% и составляет 77,6% и 80,0%.

Таблица 2

Химический состав микроэлементсодержащих удобрений типа двойного суперфосфата и технологические параметры процесса

Показатели	Содержание компонентов и технологические показатели при массовом соотношение фосфорит:ЭФК(100% P_2O_5)							
	100:100		100:100		100:125		100:150	
Концентрация исходной ЭФК, % P_2O_5	29,7		35,2		34,5		34,9	
P_2O_5 (общий), %	43,65	43,18	44,18	44,05	44,92	44,37	45,78	45,44
P_2O_5 (усвояемый), %	42,17	41,30	42,93	42,34	44,22	43,55	45,24	44,82
P_2O_5 (водорастворимый), %	35,79	32,85	37,04	33,65	38,74	36,46	40,15	37,77
P_2O_5 (свободный), %	3,48	1,46	2,33	1,01	8,80	3,21	14,67	3,50
CaO (общий), %	16,17	15,99	16,22	16,18	13,90	13,73	12,15	12,06
MgO (общий), %	2,29	2,26	2,32	2,30	2,39	2,36	2,24	2,43
N (общий), %	0,69	0,85	0,70	1,08	0,73	1,86	0,76	2,93
Cu, %	0,47	0,46	0,53	0,52	0,59	0,57	0,60	0,60
Zn, %	0,22	0,23	0,25	0,25	0,28	0,27	0,29	0,30
H_2O, %	1,35	2,34	1,44	1,02	2,28	3,13	3,35	2,44
$\frac{P_2O_{5усв.}}{P_2O_{5общ.}} x100$, %	96,61	95,65	97,17	96,12	98,44	98,15	98,82	98,64
$K_р$, %	70,2	62,8	74,9	65,6	83,4	80,3	85,2	82,8

В ходе сушки суспензии процесс разложения фосфорита продолжается, в результате чего степень разложения возрастает. В процессе сушки при температуре 105^{O}C суспензии, полученной при соотношении ЭФК (100% P_2O_5)=100:100 и концентрации исходной кислоты 35,2%, степень разложения достигает 74,9%, т.е. увеличивается по отношению к суспензии всего лишь на 1,4%. В результате этого содержание свободной кислоты ($P_2O_{5своб.}$) в составе образовавшегося продукта составляет 2,33%.

ISSN 3030-3907

Естественно, при сушке суспензии с повышенным содержанием кислоты наблюдается возрастание значения степени разложения. При сушке при температуре 105^{O}C суспензии, полученной при соотношении фосфорит:ЭФК (100% P_2O_5)=100:125 и 100:150 и концентрации исходной кислоты ~35% P_2O_5, степень разложения достигает соответственно 83,4% и 85,2%, т.е. увеличивается по отношению к суспензии на 3,5% и 3,7%. Вместе с тем, содержание свободной кислоты ($P_2O_{5\ своб.}$) в составе образовавшегося продукта (соответственно 8,80% и 14,67%) не соответствует предъявляемым требованиям, в связи с чем такие смеси перед сушкой необходимо нейтрализовать.

В процессе сушки нейтрализованных суспензий показатель степени разложения незначительно возрастает, т.к. в процессе нейтрализации содержание свободной кислоты в них резко снижается. При нейтрализации и сушке суспензии, полученной при соотношении фосфорит:ЭФК(100% P_2O_5)=100:100 и концентрации исходной кислоты ~35% P_2O_5, свободная кислотность снижается до 1,01%, а степень разложения до 65,6%.

В результате нейтрализации и сушки суспензий, полученных в условиях, превышающих норму кислоты в 1,25 и 1,5 раза, наблюдается снижении свободной кислотности соответственно на 5,59% и 11,17%, степень разложения фосфорита составляет соответственно 80,3% и 82,8%. Качественные показатели таких нейтрализованных продуктов также полностью отвечают требованиям получения двойного суперфосфата. Таким способом можно получить кальций и микроэлементсодержащих удобрений типа аммонизированного двойного суперфосфата, в составе которого содержится (в мас. %): $P_2O_{5общ.}$ = 44,37 и 45,44; $P_2O_{5усв.}$ = 43,55 и 44,82; $P_2O_{5\ в.р.}$ = 36,46 и 37,77; $P_2O_{5своб.}$ = 3,21 и 3,50; CaO = 13,73; MgO = 2,36; N = 1,81 и 2,93; Cu =0,57 и 0,60; Zn =0,27 и 0,30; H_2O = 3,13 и 2,44 и др.

В результате проведённых исследований найдены следующие оптимальные условия получения кальций и микроэлементсодержащих удобрений путём разложения низкосортного по P_2O_5 фосфорита в активированной микроэлементсодержащей ЭФК: исходная концентрация активированной ЭФК ~35% P_2O_5, норма ЭФК для разложения фосфорита – 125% от стехиометрии, продолжительность разложения – 1,5-2 часа, нейтрализация газообразным аммиаком до pH 2÷3 и температура сушки – 100-105^{O}C.

Установлено, что использование данного способа в производстве приводит к привлечению низкосортных фосфоритов для получения кальций и микроэлементсодержащих фосфорных удобрений.

ISSN 3030-3907

ЛИТЕРАТУРА

1. Тураев З. Разработка технологии одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. дис. … докт. техн. наук. – Ташкент, 2021. – 64 с.
2. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов: Автореф. дис. … докт. техн. наук. – Ташкент, 2017. – 66 с.
3. Тураев З. Исследование процесса извлечения компонентов вторичных возгонов экстракционной фосфорной кислотой. «Минерал ўғитлар ва агрокимёвий воситалар ва уларни амалиётга жорий этиш» Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Тошкент, ЎзФА УНК институти, 2010. 60-62 б.
4. Тураев З., Исакова О.М., Усманов И.И. Изучение поведение микроэлементов в нитратно-фосфатных растворах // Материалы Международного научно-методического журнала «Global science and innovations 2020: Central Asia». Серия «Химические науки». – Нурсултан, 2020. – № 4(3) . – С.90-92.
5. Шамшидинов И. Получение удобрений типа двойного суперфосфата из фосфоритов Каратау: Автореф. дис. … канд. техн. наук. – Ташкент, 1994. – 25 с.
6. Gafurov Q., Shamshidinov I. Mineral o’git ishlab chiqarish nazariyasi va tehnologik hisoblari. – T.: Fan va texnologiya, 2010, – 360 b.
7. Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения: Справочник. – Под ред. проф.А.А.Соколовского. – М.: Химия, 1982. – С.68-80

ISSN 3030-3907