ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОДИНАРНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ

Шамшидинов И.Т.

Наманганский государственный технический университет д.т.н., профессор

Аннотация. Приведены результаты исследований переработки кальцийсодержащих отходов цехов водоподготовки на одинарные фосфорные удобрения. Показано, что для снижения пенообразования при нейтрализации ЭФК отходы целесообразно подвергать термообработке при температуре на менее 700^0C в течение не менее 60 минут.

Ключевые слова: фосфориты, отходы водоочистки, карбонат кальция, экстракционная фосфорная кислота, удобрения, минеральные удобрения, фосфорные удобрения, двррйной суперфосфат, фосфаты кальция, фосфаты магния.

Annotatsiya. Suv tayyorlash sexlarining kalsiy tarkibli chiqindilarini oddiy fosforli o‘g‘itlarga qayta ishlash bo‘yicha o‘tkazilgan tadqiqot natijalari keltirilgan. Ekstraktsion fosfor kislotasini (EFK) neytrallash jarayonida ko‘pik hosil bo‘lishini kamaytirish maqsadida, chiqindilarni kamida 700°C haroratda, 60 daqiqadan ortiq vaqt davomida issiqlik bilan ishlov berishning samarali ekanligi aniqlangan.

Kalit so‘zlar: fosforitlar, oqova suvlarni tozalash chiqindilari, kalsiy karbonat, ekstraksion fosfor kislotasi, o‘g‘itlar, mineral o‘g‘itlar, fosforli o‘g‘itlar, qo‘sh superfosfat, kalsiy fosfatlari, magniy fosfatlari

Abstract. The results of studies of the processing of calcium-magnesium-containing waste from water treatment plants into single phosphorus fertilizers are presented. It is shown that in order to reduce foaming during neutralization of EPA, it is advisable to heat waste at a temperature of less than 700^0C for at least 60 minutes.

Keywords: phosphorites, water treatment waste, calcium carbonate, extraction phosphoric acid, fertilizers, mineral fertilizers, phosphorus fertilizers, ancient superphosphate, calcium phosphates, magnesium phosphates.

Введение

К настоящему времени потребление фосфатного сырья в мире возросло до 190 млн. т или 43 млн. т P_2O_5 в год. По прогнозам предполагается рост потребления фосфатного сырья на 1,3 млн. т до 2020 года и на 2 млн. т в период до 2030 года. К 2050 году ежегодное потребление достигнет 220 млн. т фосфатного сырья или около 70 млн. т P_2O_5 [1].

Узбекистан располагает собственным фосфатным сырьем месторождений в Центральных Кызылкумах. Промышленные запасы

ISSN 3030-3907

превышают 57,68 млн. т P_2O_5. На переработывающие заводы поставляется всего 716 тыс. т мытого обожженного фосконцентрата с содержашием не менее 26,0% P_2O_5. Объем выпускаемой фосфорсодержащей продукции составляет 170 тыс. т P_2O_5, что составляет 30-35% от потребности республики [2-9]. Имея мощную индустрию минеральных удобрений химическая промышленность не в состоянии обеспечить потребности агропромышленного комплекса в фосфорсодержащих удобрениях из-за нехватки фосфатного сырья. Одинарные фосфорные удобрения – простой, двойной, обогащенный суперфосфаты незаменимы при внесении удобрений под зяблевую вспашку. Потребность страны в таких удобрениях превышает 192 тыс. т P_2O_5. При использовании в качестве вторичного сырья низкосортных фосфоритов в готовом продукте до 20% P_2O_5 сохраняется в неусвояемой форме, а для улучшения товарных свойств требуется аммонизация кислой пульпы. С другой строны на азотно-туковых заводах в большом количестве образуются кальциймагнийсодержашие отходы цехов водоподкотовки [10]. Вовлечение отходов водоочистки в производство одинарных фосфорных удобрений позволит утилизировать скопившиеся в хранилищах большие количества отходов, интенсифицировать производство фосфорных удобрений, снизить расходы вторичного фосфатного сырья, увеличить объемы выпуска фосфорных удобрений, снизить расходы аммиака.

Однако, использование высококарбонатного кальциймагнийсодержащего сырья в виде отходов водоподготовки приводит к обильному пенообразованию, что усложняет технологический процесс. С целью снижения обильного пенообразования при розложении высококарбонатных отходов, содержащих карбонаты кальция и магния, исследовано влияния процесса прокалки на технологические показатели и состав отходов водоочистки.

Для исследований использовали отходы цеха водоочистки АО «Ферганаазот» состава (масс. %): CaO – 44,83, MgO – 1,58, CO_2 – 36,50, R_2O_3 – 0,74, SO_3 – 0,84, н.о – 0,37 и экстракционную фосфорную кислоту АО «Аммофос-Максам», полученную в дигидратном режиме состова (масс. %): P_2O_5 – 17,23, CaO – 0,32, MgO – 0,66, Fe_2O_3 – 0,30, Al_2O_3 – 0,41, F – 1,18. Прокалку кальциймагнийсодержащих отходов осуществляли в муфельной печи, химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов осуществляли известными методами [11-13].

Исследовано влияние температуры прокалки 100-1050^{0}C, продолжительности прокалки 60–180 минут на изменение химического состова отхода водоподкотовки. Полученные данные приведены в таблице 1.

ISSN 3030-3907

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности процесса прокалки на химический состав отходов водоподготовки

№	Т, ^{0}C	Время мин.	Химический состав, масс. %							Потеря массы, %
			CaO	MgO	R_2O_3	SO_3	CO_2	H_2O	н.о.	
			44,83	1,58	0,74	0,84	36,50	15,14	0,37	
1.	100	60	51,12	1,80	0,84	0,96	41,62	3,23	0,42	12,31
2.	200	60	52,19	1,84	0,86	0,98	42,50	1,20	0,43	14,11
3.	300	60	52,43	1,85	0,87	0,98	42,69	0,76	0,43	14,49
4.	400	60	52,52	1,85	0,87	0,98	42,77	0,57	0,43	14,65
5.	500	60	52,83	1,86	0,87	0,99	43,01	-	0,44	15,14
6.	600	60	52,98	1,87	0,87	0,99	42,84	-	0,44	15,39
7.	700	60	53,55	1,89	0,88	1,00	42,24	-	0,44	16,28
8.	800	60	56,29	1,98	0,93	1,05	39,28	-	0,46	20,36
9.	850	60	60,17	2,12	0,99	1,13	35,10	-	0,50	25,49
10.	900	60	64,76	2,28	1,07	1,21	30,15	-	0,53	30,77
11.	950	60	76,80	2,71	1,27	1,44	17,15	-	0,63	41,63
12.	1000	60	90,58	3,19	1,50	1,70	2,28	-	0,75	50,51
13.	1000	120	92,53	3,26	1,53	1,73	0,19	-	0,76	51,55
14.	1050	60	92,70	3,27	1,53	1,74	-	-	0,77	51,64
15.	1000	180	92,70	3,27	1,53	1,74	-	-	0,77	51,64

Из таблицы видно, что с повышением температуры при продолжительности прокалки 60 минут содержашие оксидов кальция, магния, плуторных окислов и CO_2 повышается пропорциольно удалению влаги и кристаллизацинной воды до температуры 500^{0}C, т.е удаления воды. Начиная с температуры 600^{0}C содержание CO_2 снижается, а остальных компонентов повышается. Так, при температуре 500^{0}C содержание CO_2 составляет 43,01%, CaO – 52,83%, MgO – 1,86%, R_2O_3 – 0,87%, SO_3 – 0,99% и н.о.– 0,44%.

Повышение темпратуры до 1000^{0}C снижает содержание CO_2 до 2,28% и повышает содержание остальных компонентов. Полное удаление CO_2

ISSN 3030-3907

наблюдается при прокаливании кальциймагнийсодержащих отходов при температуре 1050^{0}C в течение 60 минут и при температуре 1000^{0}C в течение 3 часов.

Выявлено, что при прокаливании в интервале температур 100÷200^{O}C в течение 1 часа потеря массы за счёт удаления кристаллизационной воды составляет 14,11%, а при прокаливании в интервале температур 200÷400^{0}C потеря массы за счёт разложения $R(OH)_3$ составляет ещё 0,54% [14]. Обнаружено, что при прокаливании в интервале температур 500÷800^{0}C потеря массы увеличивается с 15,14% до 20,36% за счёт разложения $MgCO_3$, $CaCO_3$, а потеря массы в интервале температур 850÷1050^{0}C возрастает с 30,77% до 51,64%, в основном, за счёт разложения $CaCO_3$.

Для выяснения оптимальной температуры прокалки кальциймагнийсодержащих отходов изучено влияние продолжителности процесса на пенообразавание при нейтрализации экстакционной фосфатной кислоты, содержащей 1% от массы нитрат аммония. Нитрат аммония способствует повышению растворимости фосфатов кальция и магния в образующейся суспензии. Норму кислоты поддерживали 100% от стехиометрии на образование монозамещенных фосфатов кальция, магния и средних фосфатов полуторных окислов при темпратуре 20–25^{0}C.

На рисунке 1 приведены данные высоты пены в % относительно высоты кислоты в реакторе до введения отхода. Из рисунка видно, что при введении в исходную кислоту непрокаленного отхода высота пены в течение 5 минут достичает 345%, а для её полного гешения требуется 45–50 минут. Это свидетельствует о том, что для полного гашения стабильной пены требуется в 2,5–3 раза меньше времени, чем по отношению к природному кальциевому и магниевому карбонатному сырью [15]. При нейтрализации ЭФК кальциевыми и магниевыми карбонатными отходами, подвергнутыми термообработке до 500^{0}C, образование стабильной пены достигает 296%, продожительность её гашения составляет 30-40 минут, а при нейтрализации ЭФК кальциевыми и магниевыми карбонатными отходами, термообработанными при 700^{0}C высота пены составляет 236%, а при более высоких температурах 79–174%. Продолжительность гашения пены составляет 10-20 минут.

ISSN 3030-3907

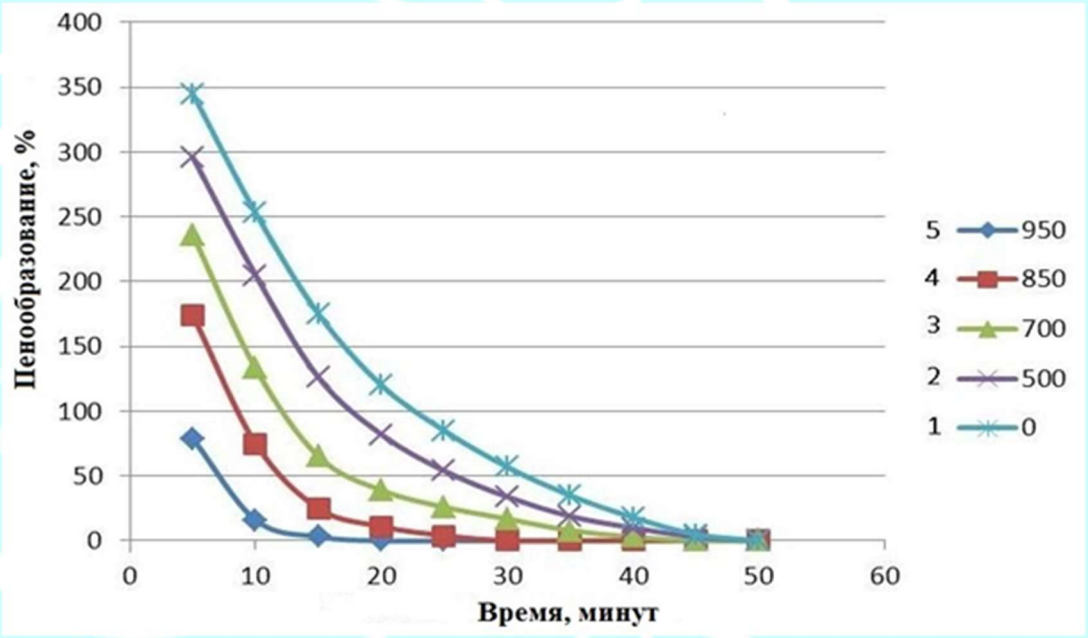


Рис. 1. Зависимость степени пенообразования от температуры и времени при нейтрализации ЭФК отходами карбонатов кальция и магния:

1 – нетермообработанное: 2 – 500^{0}C; 3 – 700^{0}C; 4 – 850^{0}C; 5 – 950^{0}C.

Отсюда следует, что для снижения пенообразования в процессе нейтрализаци ЭФК кальциймагнийсодержащими отходами азотно-туковых производств целесообразно использовать термообработанное, прокаленное при температуре 700^{0}C в течение 60 минут сырье.

Изучена зависимость степени извлечения кальция, содержащегося в составе карбонатного сырья, в раствор фосфорной кислоты от продолжительности нейтрализации ЭФК кальциевым и магниевым карбонатным сырьём (мел, карбонатные отходы, известняк). Для этих целей были использованы ЭФК и различные образцы кальциймагнийсодержащего сырья со следующими химическими показателями (таблица 2).

Таблица 2

Химический состав образцов кальциймагнийсодержащего сырья

№	Наименование образцов	Химический состав образцов, масс.%									
		P_2O_5	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	R_2O_3	CO_2	SO_3
1.	ЭФК	17,23	0,32	0,66	-	0,30	0,41	1,18	-	-	-
2.	Отходы водоочистительных сооружений	-	44,83	1,58	-	-	-	-	0,74	36,50	0,84

ISSN 3030-3907

3.	Продукты после прокаливания при 700^{0}C	-	53,55	1,89	-	-	-	-	0,88	42,24	1,00

Процесс нейтрализации ЭФК сырьём, содержащим карбонаты кальция и магния, осуществлён при комнатной температуре (20–25^{0}C), при норме кислоты 100% от стехиметрии по отношению к карбонатному сырью (рисунок 2)

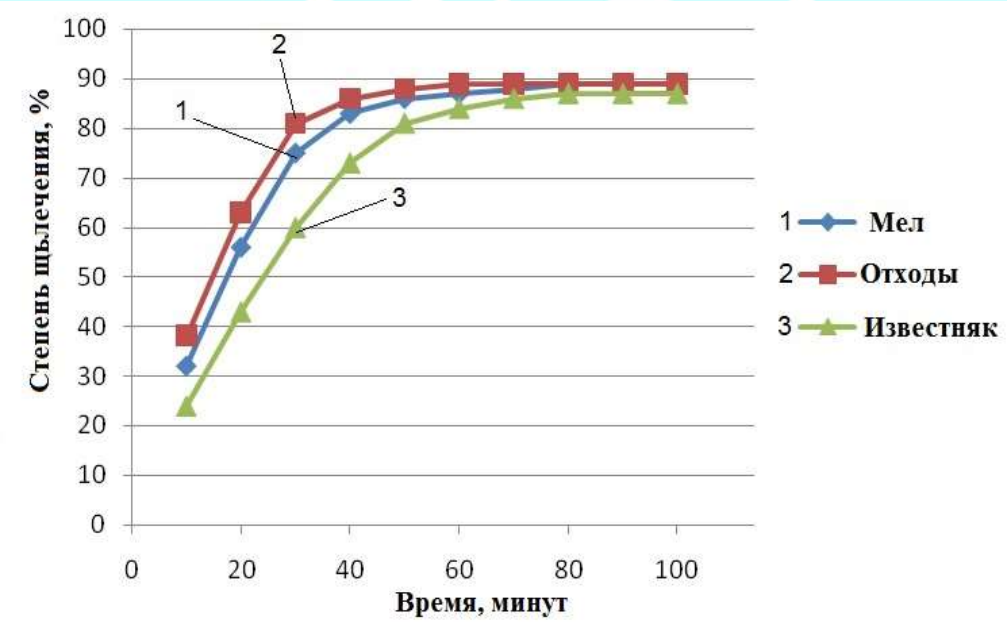


Рис. 2. Зависимость степени извлечения кальция от продолжительности процесса: 1 – мелоподобное сырьё; 2 – карбонатные отходы водоочистки; 3 – известняк.

Установлено более быстрое протекание процесса нейтрализации ЭФК карбонатными отходами водоочистки, а также известняковым мелоподобным сырьём. В процессе нейтрализации степень извлечения кальция, содержащегося в карбонатных отходах и доломитизированном мелe в раствор фосфорной кислоты составляет 80%. Нейтрализация ЭФК известняком протекает довольно слабо. Так, например, для извлечения более 80% кальция, входящего в состав известняка, в раствор фосфорной кислоты требуется не менее 60 мин.

В результате проведённых исследований выявлено, что оптимальная продолжительность процесса нейтрализации ЭФК кальциевым и магниевым карбонатным сырьём при использовании отходов и мелоподобного сырья составляет 30-40 мин., а при использовании известнякового сырья – 60 мин.

Изучены процессы нейтрализации ЭФК кальциевыми и магниевыми карбонатными отходами и продуктами их прокаливания при 700^{0}C в

ISSN 3030-3907

присутствии 1% нитрата аммония, а также процессы получения фосфорных удобрений, содержащих фосфаты кальция и магния, путём выпарки и сушки суспензий. Процесс нейтрализации проводили при комнатной температуре (20-25^{0}C) в течение 30 минут при стехиометрической норме 100%. Полученные суспензии сушили при температуре 95-100^{0}C. Технологические показатели процесса, химические составы промежуточных суспензий и конечных продуктов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав суспензий, продуктов их сушки и технологические показатели процесса нейтрализации ЭФК карбонатными отходами

Показатели	Суспензия		Высушенный продукт	
	Без прокалки	700^{0}C	Без прокалки	700^{0}C
P_2O_5 (общ.), %	15,56	15,89	46,53	46,72
P_2O_5 (усв.), %	15,34	15,64	45,84	45,94
P_2O_5 (в.р.), %	14,46	14,75	42,97	43,08
CaO (общ.), %	6,59	6,72	19,69	19,83
MgO (общ.), %	0,84	0,86	2,52	2,59
R_2O_3 (общ.), %	1,16	1,19	3,47	3,44
SO_3 (общ.), %	1,21	1,24	3,62	3,59
F, %	1,07	1,08	3,03	3,02
N (общ.), %	0,32	0,32	0,95	0,95
H_2O, %	67,72	66,72	4,00	3,73
($P_2O_{5усв.}$:$P_2O_{5общ.}$)×100, %	98,59	98,43	98,52	98,33
($P_2O_{5в.р.}$:$P_2O_{5общ.}$)×100, %	92,93	92,81	92,35	92,20

В результате проведенных исследований получены суспензии, которые образуются в процессе нейтрализации ЭФК кальциевыми и магниевыми карбонатными отходами, а также продуктами их прокаливания состава (масс.%): $P_2O_{5общ..}$ – 15,56 и 15,89; $P_2O_{5усв.}$ – 15,34 и 15,64; $P_2O_{5в.р.}$ – 14,46 и 14,75; CaO – 6,59 и 6,72; MgO – 0,84 и 0,76; N – 0,32; H_2O – 66,72 и 67,72 и др. При этом содержание усвояемого фосфора, т.е. ($P_2O_{5усв.}$:$P_2O_{5общ.}$)×100 составляет 98,59% и 98,43%, соответственно.

В результате сушки образующихся суспензий при температуре 95÷100^{0}C получены кальций- и магнийсодержащие фосфорные удобрения состава (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ – 46,53 и 46,72; $P_2O_{5усв.}$ – 45,84 и 45,94; $P_2O_{5в.р.}$ – 43,17 и 43,08; CaO – 19,69 и 19,83; MgO – 2,52 и 2,59; N – 0,95; H_2O – 4,00 и 3,73 и др. Содержание усвояемого фосфора в полученном продукте

ISSN 3030-3907

составляет 98,52% и 98,33%, а соотношение ($P_2O_{5в.р.}$:$P_2O_{5общ.}$) ×100 равно 92,35% и 92,20%, соответственно.

Таким образом, проведеные исследования показали возможность переработки кальциймагнийсодержащих отходов водоподгатовки азотно-туковых производств на одинарные фосфорные удобрения путем нейтрализации ЭФК, содержащей 1% нитрата аммония. Для этого целесообразно кальциймагнийсодержащие отходы предварительно подвергать термообработке при температуре 700^0C в течение 60 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангелов А.И., Левин Б.В., Классен П.В. Мировое производство и потребление фосфатного сырья // Горный журнал. – Москва, 2003. – № 4-5. – С. 6-11.

2. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент, 2013. – 460 с.

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

4. Шамшидинов И.Т. Получение удобрений типа двойного суперфосфата из фосфоритов Каратау. Автореферат дисс. канд. техн. наук. – Ташкент, 1994. – 28 с.

5. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов. Автореферат дисс. докт. техн. наук. – Ташкент, 2017. – 68 с.

6. Arislanov, A., Shamshidinov, I., Usmanov, I., Normatov, G., Isomiddinov, O. The process of decomposition of tricalcium phosphate by phosphoric acid with partial replacement of P_2O_5 to sulfuric acid // E3S Web of Conferences / 2024, 486, 01037.

7. Kambarov, A., Shamshidinov, I., Najmiddinov, R., ...Ruzibayev, B., Samadiy, M. Study of the Effect of Magnesium Sulfate and Ammonium Nitrate on the Chemical Activity of Solutions of Phosphoric Acid // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science / 2023, 1275(1), 012002.

8. Shamshidinov, I., Gafurov, K., Ikramov, M. Investigation on the phosphoric acid production from low grade phosphorites with high content of magnesium // Journal of Chemical Technology and Metallurgy / 2016, 51(2), P. 157-162.

ISSN 3030-3907

9. Shamshidinov, I., Kambarov, A., Najmiddinov, R., Usmanov, I., Samadiy, M. Study of Physico-Chemical Properties of Phosphorate Solutions // E3S Web of Conferences / 2023, 392, 02036.
10. Холмуминов С.А. Технологии получения жидких углеаммонийных и азотно-кальциевых удобрений на основе вторичного сырья азотнотуковых производств. Дисс. … канд. техн. наук. Ташкент. – 2012. – 177 с.
11. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 1986. – 280 с.
12. Винник М.М., Ербанова Л.Н. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 2018 с.
13. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Госхимиздат, 1963. – 352 с.
14. Рабинович В. А. Краткий химический справочник/ В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. – М.: Химия, 1978. – С.71-79.
15. 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

ISSN 3030-3907