ДВУХСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА ИЗ ФОСФОРИТОВОЙ МУКИ

Отабоев Хусан Абдусобирович

кан. тех. наук, PhD, Ташкентский химико-технологический институт, Республика Узбекистан, г.Ташкент

***E-mail*: otaboyevhusan058@gmail.com**

Аннотация: Предложена двухстадийная обработка фосфоритовой муки, где на 1-ой стадии одна часть фосфорита обрабатывается стехиометрическим расходом концентрированной серной кислотой (не менее 93%), обеспечивающим образование концентрированной фосфорной кислоты и кристаллов безводного сульфата кальция при температуре 122ºС. На 2-ой стадии, фосфорная кислота нейтрализуется оставшейся частью фосфорита с образованием монокальцийфосфата. Для улучшения условии гранулообразования суперфосфатной массы процесс окатывания ведутся в присутствии определенного количества воды.

Ключевые слова: фосфоритовая мука, серная кислота, разложение, фосфорная кислота, монокальцийфосфат, простой суперфосфат.

Аннотация: Фосфорит унига икки босқичли ишлов бериш тавсия этилган, бунда 1-босқичда фосфоритнинг бир қисми 122ºС ҳароратда концентрланган фосфор кислотаси ва сувсиз кальций сульфат кристалларини ҳосил қилишни таъминлайдиган стехиометрик сарфдаги концентраланган сульфат кислота (93% дан кам эмас) билан ишлов берилади. 2-босқичда, фосфор кислотаси қолган қисм фосфорит билан нейтраллаш орқали монокальцийфосфат ҳосил қилинади. Суперфосфат массасининг донадорланиш шароитини яхшилаш учун окатка жараёни маълум миқдордаги сув иштирокида амалга оширилади.

Калит сўзлар: фосфорит уни, сульфат кислотаси, парчалаш, фосфор кислотаи, монокальцийфосфат, оддий суперфосфат.

Abstract: A two-stage treatment of phosphorite flour is proposed, where at the first stage one part of phosphorite is treated with a stoichiometric consumption of concentrated sulfuric acid (at least 93%), which ensures the formation of concentrated phosphoric acid and crystals of anhydrous calcium sulfate at a temperature of 122°C. In the second stage, phosphoric acid is neutralized by the remainder of the phosphorite to form monocalcium phosphate. To improve the condition of granule formation of the superphosphate mass, the rolling process is carried out in the presence of a certain amount of water.

Keywords: phosphorite flour, sulfuric acid, decomposition, phosphoric acid, monocalcium phosphate, simple superphosphate.

Введение

ISSN 3030-3907

Кокандский суперфосфатный завод в промышленном масштабе освоил производство простого аммонизированного суперфосфата камерным способом путем сернокислотной переработки карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов [1]. Этот метод включает стадии: разложение фосфоритовой муки (17-18% P_2O_5) серной кислотой концентрацией 60% при её норме 100% и 70-75°С; камерное вызревание суперфосфатной массы в теч. 1-1,5 ч при 115-120°С; складское дозревание в теч. 6 суток при 3-х разовом перелопачивании; грануляцию и аммонизацию, сушку и рассев продукта. При этом готовый продукт содержит 12% $P_2O_{5общ.}$, 1,5% N, $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 50% и прочностью гранул 1,5 МПа.

Недостатки камерной (классической) технологии производства простого суперфосфата следующие:

а) 6-ти суточное дозревание на складе и 3-х кратное перелопачивание, пассивация активных центров всего расходуемого фторкарбонатапатита и недозавершение экстракции H_3PO_4 в жидкую фазу;

б) диффузионное торможение реакции образования $Ca(H_2PO_4)_2$ и высокое содержание свободной H_3PO_4 в камерном продукте;

с) неудовлетворительное гранулирование суперфосфатной массы и высокая ретурность;

d) неорганизованный выброс вредных веществ и высокая запыленность производственных помещений, так как складское дозревание является мощным источником выброса фтористых соединений в атмосферу.

Столь длительный процесс разложения фосфатного сырья объясняется тем, что при реакции с H_2SO_4 на поверхности зерен фосфорита образуется поверхностная корка из кристаллов $CaSO_4$ [2]. В ходе реакции с H_3PO_4 образуется ещё один слой из кристаллов фосфата кальция. Таким образом, как в серной, так и в фосфорной кислотах необходимо преодолеть слой осевших на поверхности зерен кристаллов, чтобы вступить в реакцию с самим зерном фосфата. Лимитирующей стадией процесса разложения, как для апатита, так и для фосфорита является процесс диффузии [3]. То есть на стадиях камерного и складского дозревания лимитирующей стадией процесса является скорость диффузии кислоты сквозь образовавшуюся солевую корку [4].

В работе [5] проведен анализ условий труда рабочих, основных профессий, занятых в производстве суперфосфата. При этом на рабочих местах зарегистрированы превышение предельно допустимых концентраций промышленных аэрозолей, ухудшение параметров микроклимата, превышение показателей уровня вибрации. При общей гигиенической оценке классов условий труда машиниста-скрепера и машиниста-перегружателя

ISSN 3030-3907

соответствует 3-ему вредному 2-ой степени; машиниста-крана и расфасовка-упаковочных машин, аппаратчика – 3-ему вредному 3-ей степени.

Особенностью предлагаемого нами способа получения гранулированного суперфосфата из карбонатных фосфоритов по сравнению с классической является то, что технологический процесс также осуществляется в две стадии:

1) Основная часть (70-80% от общей массы) фосфорита разлагается 92-93 %-ной H_2SO_4, взятой при 100-105% нормах от стехиометрии для образования 45-50 %-ной P_2O_5 фосфорной кислоты, где сульфат кальция кристаллизуется в виде ангидрита;

2) Полученная на первой стадии кислая реакционная масса, содержащая концентрированную фосфорную кислоту (45-50% P_2O_5) и ангидрит обрабатывается оставшейся частью (20-30%) фосфорита, в результате чего происходит процесс нейтрализации фосфорной кислоты на монокальцийфосфат. Следует отметить, что из схемы исключается стадия сушки продукта.

Для выяснения механизма разложения фосфатного сырья в двух стадиях поставлено настоящее исследование.

Экспериментальный часть: Для экспериментов в качестве сырьевых материалов были взяты фосфоритовая мука состава (вес. %): P_2O_5 – 17,54; CaO – 47,75; MgO – 1,79; CO_2 – 16,5; Fe_2O_3 – 0,73; Al_2O_3 – 0,95; SO_3 – 4,06; F – 1,7; SiO_2 – 1,24; нераст. ост. – 4,03; CaO : P_2O_5 – 2,72 и 93 %-ная H_2SO_4.

Опыты по разложению фосфоритовой муки серной кислотой проводили в термостатированном реакторе, снабженном лопастной мешалкой при 130°С (Необходимую для поддерживания ангидридного режима за счет тепла реакции). Норму серной кислоты брали 100% от стехиометрии на образование H_3PO_4 с учетом реакций разложения примесных компонентов фосфатного сырья (I-ая стадия обработки). Содержание общей и водорастворимой форм фосфора в реакционных массах и готовых продуктах определяли дифференциальным фотометрическим методом с использованием фосфорнованадиево-молибденового комплекса [6]. Содержание $P_2O_{5своб.}$ определяли титрованием 0.1 н NaOH с применением индикаторов метилоранжа и фенолфталеина.

Сначала изучили кинетику разложения фосфатного сырья. При этом время контактирования компонентов был 2; 5; 10; 20; 40 и 60 минут. Результаты приведены в табл. 1.

ISSN 3030-3907

Таблица-1

Коэффициент разложения ($К_{разл.}$) фосфоритовой муки 93 %-ной серной кислотой в зависимости от времени взаимодействия

Норма H_2SO_4 от стехиометрии, %	Время взаимодействия, минут	Содержание P_2O_5 в реакционной массе, вес. %			$P_2O_{5водн.}$ / $P_2O_{5общ.}$ · 100, %
		$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5водн.}$	Свободная кислотность*	
100	2	9,42	8,48	16,68	90,02
	5	9,55	8,60	16,55	90,05
	10	9,71	8,76	16,30	90,22
	20	9,87	9,09	15,84	92,10
	40	9,89	9,13	15,45	92,31
	60	9,90	9,14	15,39	92,32

***Содержание свободной кислоты определялось как сумма свободных серной и фосфорной кислот.**

Из неё видно, что с увеличением продолжительности взаимодействия фосмуки серной кислотой с 2 до 60 минут повышается коэффициент разложения фосфатного сырья, то есть относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 по отношению к общей его форме с 90,02 до 92,32%. При этом в реакционной массе общее содержание P_2O_5 повышается с 9,42 до 9,90%, а свободная кислотность (сумма серной и фосфорной кислот) наоборот снижается с 16,68 до 15,39%. Из данных можно делать вывод о том, что с технологической точки зрения, время разложения фосфатного сырья достаточно 20-30 минут. Дальнейшее увеличение времени не приводит к существенному повышению $К_{разл.}$. А при продолжительности обработки менее 20-30 минут не происходит достаточное образование тиксотропной массы, необходимой для дальнейшей обработки реакционной массы.

Во втором этапе выполнены опыты по получению готового суперфосфата путем нейтрализации кислой реакционной массы фосфоритовой мукой (вторая стадия обработки). При этом норму фосмуки варьировали от 180 до 220% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата (1-ая стадия обработки). При этом общая норма H_2SO_4 (включительно 1-ой и 2-стадий обработки фосфатного сырья) составляет от 84 до 88,5% на монокальцийфосфат с учетом разложения примесных компонентов. При этом время нейтрализации реакционной массы составляет 5 минут при 122°С. Следует отметить, что из-за нехватки влажности реакционной массы в процессе нейтрализации не достигается достаточная степень гранулообразования (1-4 мм менее 50%, а должна быть не менее 80-

ISSN 3030-3907

90%) и прочность гранул (менее 1 МПа, а должна быть не менее 2 МПа) готового продукта.

С целью устранения этих негативных явлений процесс грануляции нейтрализованного продукта осуществляли в присутствии определенного количества влаги методом интенсивного размешивания и окатывания. При этом количество воды варьировали от 12 до 17% H_2O по отношению 100г продукта. В этом случае уже образовались достаточные твердые гранулы округлой формы различного размера. Затем эти гранулы высушивали сначала при 60^0C в течение суток, а далее при 105^0C до постоянного веса. Рассчитывали массу продукта. В готовых продуктах содержание усвояемой формы P_2O_5 определяли по растворимости в 2 %-ной лимонной кислоте. Прочность гранул простого суперфосфата определяли с помощью пружинных весов по методике НИУИФ [25]. Замеры проводили для гранул размером 2-3 мм. Измерение величины pH 10 %-ных водных суспензий готовых удобрений осуществляли в лабораторном иономере И-130М с электродной системой из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ-1М3.1 и ТКА-7 с точностью до 0,05 единиц pH. pH продукта определяли после часового взбалтывания его 10 %-ной водной суспензией. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица-2

Состав гранулированного простого суперфосфата, полученный после нейтрализации фосфорной кислоты реакционной массы в зависимости от нормы фосмуки и влажности реакционной массы

Норма фосмуки на образование $Ca(H_2PO_4)_2$ (2-стадия обработки), %	pH 10%-ного раствора продукта	Состав высушенного продукта, вес. %				$P_2O_{5усв.}/P_2O_{5общ.}\cdot100$, %	$P_2O_{5водн.}/P_2O_{5общ.}\cdot100$, %	Прочность, МПа
		P_2O_5 общ.	P_2O_5 усв.	P_2O_5 водн.	P_2O_5 своб.			
В присутствии 12% воды								
180	2,75	12,21	11,22	9,77	1,64	91,89	80,02	1,63
190	2,80	12,29	11,28	9,54	1,38	91,78	77,62	1,62
200	2,83	12,38	11,35	9,55	1,19	91,68	77,14	1,98
220	2,85	12,53	11,47	9,11	0,96	91,54	72,70	2,19
В присутствии 15% воды								

ISSN 3030-3907

180	2,54	11,74	10,86	9,42	1,70	92,50	80,24	1,64
190	2,76	11,83	10,93	9,21	1,53	92,39	77,85	1,96
200	2,80	11,88	10,96	9,20	1,28	92,25	77,44	2,20
220	2,84	11,93	10,98	8,71	1,13	92,04	73,01	2,34
В присутствии 17% воды								
180	2,69	11,72	10,86	9,50	1,75	92,66	81,06	1,64
190	2,72	11,80	10,92	9,27	1,60	92,54	78,56	1,93
200	2,74	11,86	10,96	9,26	1,43	92,41	78,07	2,06
220	2,75	11,90	10,97	8,84	1,19	92,18	74,28	2,26

Из таблицы 2 видно, что чем больше нормы фосмуки и влажность реакционной массы, тем выше прочность гранул продукта. Так, в присутствии 12 % H_2O гранулы продукта с прочностью не менее 2 МПа можно получить при нормах фосмуки 200-220%, 15 и 17% H_2O – при 190-220% от стехиометрии. Увеличение нормы фосмуки, хотя незначительно влияет на содержания общей и усвояемой форм, но снижает водную форму в продуктах.

С добавкой 12% воды и 200-220 %-ных нормах фосмуки состав готовых продуктов выглядит следующим образом (вес.%): $P_2O_{5своб.}$ – 0,96-1,19%, $P_2O_{5общ.}$ – 12,38-12,53%, $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 91,54-91,68% и $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 72,70-77,14%, а их прочность гранул составляет 1,98-2,19 МПа.

С добавкой 15% воды и 190-220 %-ных нормах фосмуки готовые продукты содержат (вес.%): $P_2O_{5своб.}$ – 1,13-1,53%, $P_2O_{5общ.}$ – 11,83-11,93%, $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 92,04-92,39% и $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 73,01-77,85%, а их прочность гранул составляет 1,96-2,34 МПа.

С добавкой 17% воды и 190-220 %-ных нормах фосмуки готовые продукты имеют (вес.%): $P_2O_{5своб.}$ – 1,19-1,60%, $P_2O_{5общ.}$ – 11,80-11,90%, $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 92,18-92,54% и $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 74,28-78,56%, а их прочность гранул составляет 1,93-2,26 МПа.

Самое главное, во всех образцах готового продукта содержание $H_3PO_{4своб.}$ составляет всего 1,33-2,35% (не должно превышать 5% $H_3PO_{4своб.}$). Полученные продукты считаются односторонними фосфорными удобрениями, где отсутствуют дефицитный аммиак. Они эффективно используются для внесения под зяблевую вспашку для всех типов почв и сельскохозяйственных культур.

Заключение: Таким образом, процесс простого суперфосфата путем двухстадийного разложения фосмуки, на первой стадии которого фосфатное сырье обрабатывается стехиометрическим расходом в условиях полного разложения с образованием фосфорной кислоты и ангидрита (сульфата кальция), а во второй образовавшийся концентрированный раствор

ISSN 3030-3907

фосфорной кислоты участвует в реакции с дополнительным количеством фосфатного сырья, что является основой механизма химического образования монокальцийфосфата и гранулирование суперфосфатной массы и где исключаются стадии аммонизации и сушки готового продукта.

Предлагаемый способ потребляет меньше энергоресурсов, как за счёт использования энергосберегающего оборудования, так и исключения схемы энергоемких стадий процесса, таких как складское дозревание и сушка. К тому же исключается ввод извне нейтрализующих агентов (известковая мука, жидкий или газообразный аммиак и др.) и связующих добавок (фосфорная кислота, фосфатные и сульфатные соли аммония и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таджиев С.М., Беглов Б.М. Разработка технологии простого аммонизированного суперфосфата из фосфоритов Ташкура камерным способом. Химическая промышленность. 2002. №7. С. 7-10.
2. Ангелов А.И., Соболев Н.В. Разработка технологии обогащенного суперфосфата из фосмуки Егорьевского месторождения. Успехи в химии и химической технологии. 2003. т. XVII. №8. С.39-41.
3. Сахаров Ю.Н., Махоткин А.Ф., Махоткин И.А., Ситкин А.И. Механизм и кинетика разложения фосфатного сырья. Вестник Казанского технологического университета. 2011. №11. С. 18-22.
4. Самоедов М.М., Оруджев С.С., Самоедова Т.А. Интенсификация и математическое описание процесса производства суперфосфата. Химическая промышленность сегодня. 2005. №8. С.19-22.
5. Байдюк О.Н., Липатов Г.Я., Стяжкина Е.С. Гигиеническая характеристика факторов производственной среды при производстве суперфосфатов. Фундаментальные исследования. 2010. №7. С. 13-16.
6. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. – 218с.

ISSN 3030-3907