

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Улугбердиева Зияда Хотамовна

*докторант Ташкентского химико-технологического института,
 Узбекистан, г. Ташкент*

Хужамбердиев Шерзод Мусурмонович

*докторант Ташкентского химико-технологического института,
 Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: sherzod0108@mail.ru*

Мирзакулов Холтура Чориевич

*проф. Ташкентского химико-технологического института,
 Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: khchmirzakulov@mail.ru*

RESEARCHER OF THE PROCESS OF DEHYDRATING CALCIUM PHOSPHATES FROM CENTRAL KYZYLKUM PHOSPHORITES

Ziyada Ulugberdieva

*PhD student of Tashkent chemical technology of institute,
 Uzbekistan, Tashkent*

Sherzod Khujamberdiev

*PhD student of Tashkent institute of chemical technology,
 Uzbekistan, Tashkent*

Kholtura Mirzakulov

*professor of Tashkent institute of chemical technology,
 Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований влияния процесса термообработки одинарных фосфорных удобрений на химический состав дегидратированных фосфатов кальция из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Фосфаты кальция получены разложением мытого обожженного фосконцентрата экстракционной фосфорной кислотой при соотношении $P_2O_{5ФК}:P_2O_{5FC} = 2,15-4,50$ и последующей аммонизацией до pH 3,3-3,5.

Показано влияние фракционного состава, соотношения $P_2O_{5ФК}:P_2O_{5FC}$ и температуры прокаливания на химический состав и степень полимеризации удобрений. Установлены оптимальные технологические параметры получения низкополимеризованных фосфатов кальция.

ABSTRACT

The results of studies of the influence of the process of heat treatment of single phosphate fertilizers on the chemical composition of dehydrated calcium phosphates from the phosphorites of Central Kyzylkum are presented. Calcium phosphates are obtained by decomposition of washed burned phosphate concentrate by extraction phosphoric acid with a ratio of $P_2O_{5EPA}:P_2O_{5PRM} = 2.15-4.50$ and subsequent ammonization to a pH of 3.3-3.5.

The effect of the fractional composition, the ratio of $P_2O_{5EPA}:P_2O_{5PRM}$ and the temperature of calcination on the chemical composition and degree of polymerization of fertilizers is shown. The optimal technological parameters for the production of low-polymerized calcium phosphates are established.

Ключевые слова: орто- и пирофосфаты кальция, дегидратация, фосфорная кислота, фосфориты.

Keywords: ortho and calcium pyrophosphates, dehydration, phosphoric acid, phosphates.

В Узбекистане ощущается острый недостаток фосфорсодержащих удобрений. Обеспеченность в

них не превышает 35% от годовой потребности. Дефицит фосфорных удобрений усугубляется еще и

тем, что с урожаем из почвы выносятся большое количество питательных веществ, а коэффициент использования фосфорных удобрений не превышает 20-25% в первый год внесения и 40% в последующие 2-3 года [1; 3]. Кроме того, ежегодно необходимо производство 272-292 тыс. т P_2O_5 в виде одинарных фосфорных удобрений для внесения под зяблевую пахоту при выращивании хлопчатника и зерновых [7]. Все это указывает на увеличение валового выпуска фосфорсодержащих удобрений. При обогащении и выпуске 716 тыс. т мытого обожженного фосфоконцентрата (МОФК) в отвалы уходит более 40% фосфатного сырья с низким содержанием фосфорного ангидрида. Переработка фосфоритов с низким содержанием P_2O_5 в фосфорные удобрения пролонгированного действия позволит увеличить валовый объем фосфорсодержащих удобрений, повысить их коэффициент использования и частично покрыть недостаток в одинарных фосфорных удобрениях.

Целью наших исследований является разработка технологии эффективных концентрированных одинарных фосфорных удобрений пролонгированного действия путем термохимической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК) экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК).

Кислотно-термическая переработка кальцийсодержащего сырья используется для производства кормовых, обесфторенных фосфатов огнеупоров и биокерамики [5; 6; 8]. Термической дегидратации подвергают гидрофосфаты, образующиеся при разложении фосфатного сырья фосфорной кислотой при

нормах ниже стехиометрической, на образование монокальцийфосфата. При нормах фосфорной кислоты, близких к стехиометрической, образуется двойной суперфосфат. При снижении нормы кислоты образуется смесь моно- и дикальцийфосфатов с последующим переходом в дикальцийфосфат. Для исследований влияния процесса дегидратации на химический состав фосфатов кальция с содержанием различных форм фосфатов кальция приготовили образцы удобрений с отношением $P_2O_{5ЭФК}:P_2O_{5ФК}$ от 2,15 до 4,50. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [2; 4; 9].

Для исследований использовали МОФК ЦК состава (масс. %): P_2O_5 – 26,20; CaO – 57,70; CaO: P_2O_5 – 2,202; MgO – 0,60; Fe_2O_3 – 0,34; Al_2O_3 – 0,49; SO_3 – 3,21; F – 2,84 и ЭФК из этого же сырья состава (масс. %): P_2O_5 – 17,98; CaO – 0,31; MgO – 1,12; Fe_2O_3 – 0,93; Al_2O_3 – 1,36; SO_3 – 2,32; F – 1,25. МОФК разлагали ЭФК при 80°C в течение 90 минут. Массовое соотношение суммы $P_2O_{5ЭФК}$ и $P_2O_{5ФК}$ к сумме оксидов кальция, магния, железа, алюминия фосфорита и ЭФК (R) варьировали от 1,33 до 2,04, что соответствует отношению $P_2O_{5ЭФК}:P_2O_{5ФК} = 2,15-4,50$. Кислую пульпу нейтрализовали газообразным аммиаком до pH 3,3-3,5 и сушили при температуре 90-100°C. Для дегидратации отобрали образцы удобрений с размером частиц от -4 до +3, от -3 до +2, от -2 до +1 мм.

Химические составы полученных удобрений в зависимости от соотношения $P_2O_{5ЭФК}:P_2O_{5ФК}$ или R приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние соотношения $P_2O_{5ЭФК}:P_2O_{5ФК}$ на химический состав фосфорных удобрений

№	$\frac{P_2O_{5ЭФК}}{P_2O_{5ФК}}$	R	pH	Химический состав, масс. %				
				$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5усв.}$	$P_2O_{5водн.}$	$\frac{P_2O_{5усв}}{P_2O_{5общ}}$	$\frac{P_2O_{5водн}}{P_2O_{5общ}}$
1	2,15	1,33	1,8	36,43	26,09	14,14	71,64	38,83
2	2,85	1,56	1,67	39,78	32,06	17,17	82,10	43,00
3	3,65	1,80	1,53	44,17	37,60	26,56	85,10	60,10
4	4,00	1,90	1,48	45,20	39,36	28,83	86,44	63,80
5	4,50	2,04	1,45	46,61	40,81	31,86	87,56	68,36

Как видно из таблицы, с повышением соотношения $P_2O_{5ЭФК}:P_2O_{5ФК}$ с 2,15 до 4,5 или R с 1,33 до 2,04 увеличивается содержание $P_2O_{5общ.}$ с 36,43% до 46,61%, $P_2O_{5усв.}$ с 26,09% до 40,81% и $P_2O_{5водн.}$ с 14,14% до 31,86%. При этом доля усвояемой нормы

P_2O_5 повышается с 71,64% до 87,56%, а водорастворимой – с 38,83% до 68,36%.

Аммонизированные фосфорные удобрения подвергли термической дегидратации при температурах 150-300°C в течение 90 минут. Полученные результаты приведены в таблицах 2-6.

Таблица 2.

Влияние размера гранул, температуры прокалики и соотношения $P_2O_5_{эфк}:P_2O_5_{фс}$ на химический состав дегидратированных фосфатов кальция при соотношении $P_2O_5_{эфк} : P_2O_5_{фс} = 2,15$ ($R = 1,33$)

№	Т, °С	Размер гранул d, мм	P_2O_5 , масс. %				Водн.	$\frac{P_2O_5_{ув.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{ув.орто.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{ув.поли.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{водн.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%
			Общ.	Усвояемое							
				Орто+поли	Орто	Поли					
1	Исх. прод.		36,43	26,09	26,09	-	14,14	71,62	71,62	-	38,81
2	150	+1:-2	38,80	26,47	13,51	12,96	12,53	68,22	34,82	33,40	32,29
3	200		39,31	26,06	6,18	19,88	6,99	66,31	15,72	50,59	17,79
4	250		40,06	25,41	3,71	21,70	2,70	63,43	9,26	54,17	6,74
5	300		41,20	21,09	2,84	18,25	1,97	51,19	6,89	44,30	4,78
6	150	+2:-3	38,21	25,98	13,70	12,28	12,83	68,01	35,86	32,15	33,59
7	200		38,89	25,64	6,66	18,98	7,43	65,91	17,12	48,79	19,10
8	250		39,72	24,97	4,88	20,09	3,07	62,87	12,29	50,58	7,73
9	300		40,40	19,87	3,00	16,87	2,26	49,18	7,43	41,75	5,59
10	150	+3:-4	37,83	25,55	14,16	11,39	13,01	67,54	37,43	30,11	34,39
11	200		38,23	24,12	7,38	16,74	8,01	63,09	19,30	43,78	20,95
12	250		39,44	24,30	4,62	19,68	3,63	61,61	11,71	49,90	9,20
13	300		40,08	19,64	3,94	15,70	2,96	49,00	9,83	39,17	7,39

Таблица 3.

Влияние размера гранул, температуры прокалики и соотношения $P_2O_5_{эфк}:P_2O_5_{фс}$ на химический состав дегидратированных фосфатов кальция при соотношении $P_2O_5_{эфк} : P_2O_5_{фс} = 2,85$ ($R = 1,56$)

№	Т, °С	Размер гранул d, мм	P_2O_5 , масс. %				Водн.	$\frac{P_2O_5_{ув.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{ув.орто.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{ув.поли.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{водн.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%
			Общ.	Усвояемое							
				Орто+поли	Орто	Поли					
1	Исх. прод.		39,78	32,66	32,66	-	17,17	82,11	82,11	-	43,16
2	150	+1:-2	42,57	32,04	15,80	16,24	14,60	75,26	37,12	38,15	34,30
3	200		43,26	31,96	6,90	25,06	5,70	73,88	15,95	57,93	13,18
4	250		44,63	29,47	4,37	25,10	3,56	66,03	9,79	56,24	7,98
5	300		45,68	26,09	3,48	22,59	2,37	57,20	7,66	49,45	5,19
6	150	+2:-3	42,31	31,96	16,10	15,86	15,01	74,50	38,05	37,49	35,48
7	200		43,13	30,45	7,20	23,25	5,82	70,60	16,69	53,91	13,49
8	250		44,51	29,01	4,76	24,25	4,06	65,15	10,69	54,46	9,12
9	300		46,22	25,71	4,31	21,40	3,30	55,70	9,31	46,32	7,14
10	150	+3:-4	42,05	31,83	17,93	13,90	15,25	73,48	42,64	33,06	36,27
11	200		43,09	29,23	7,40	21,83	6,38	67,83	17,17	50,66	14,81
12	250		44,40	28,40	5,46	22,94	4,35	63,96	12,30	51,66	9,80
13	300		45,30	24,28	5,02	19,26	3,60	53,60	11,08	42,52	7,95

Таблица 4.

Влияние размера гранул, температуры прокалики и соотношения $P_2O_5_{эфк}:P_2O_5_{фс}$ на химический состав дегидратированных фосфатов кальция при соотношении $P_2O_5_{эфк} : P_2O_5_{фс} = 3,65$ ($R = 1,80$)

№	Т, °С	Размер гранул d, мм	P_2O_5 , масс. %				Водн.	$\frac{P_2O_5_{ув.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{ув.орто.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{ув.поли.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{водн.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%
			Общ.	Усвояемое							
				Орто+поли	Орто	Поли					
1	Исх. прод.		44,17	37,60	37,60	-	26,56	85,13	85,13	-	60,13
2	150	+1:-2	46,54	37,83	18,30	19,53	16,80	81,29	39,32	41,96	36,10
3	200		49,23	42,65	11,85	30,80	7,80	86,63	24,07	62,56	15,84
4	250		51,66	45,22	7,20	38,02	4,50	87,53	13,94	73,60	8,71
5	300		52,30	35,35	4,85	30,50	3,50	67,59	9,27	58,32	6,69
6	150	+2:-3	45,83	35,92	18,21	17,71	17,50	78,33	39,71	38,62	38,18
7	200		46,48	39,44	11,34	28,10	7,70	84,86	24,40	60,46	16,57

8	250		49,83	43,41	8,40	35,01	5,20	87,10	16,86	70,24	10,44
9	300		51,40	34,10	6,84	27,26	4,60	66,34	13,31	53,04	8,95
10	150	+3:-4	43,50	32,89	17,49	15,40	17,90	75,63	40,23	35,40	41,15
11	200		45,64	36,62	12,40	24,22	8,80	80,24	27,17	53,07	19,28
12	250		47,93	39,87	8,90	30,97	6,20	83,18	18,57	64,62	12,94
13	300		50,20	31,31	7,41	23,90	5,70	62,36	14,74	47,61	11,36

Таблица 5.

Влияние размера гранул, температуры прокали и соотношения $P_2O_5_{эфк}:P_2O_5_{ф/с}$ на химический состав дегидратированных фосфатов кальция при соотношении $P_2O_5_{эфк} : P_2O_5_{ф/с} = 4,0$ ($R = 1,90$)

№	Т, °С	Раз-мер гранул d, мм	P_2O_5 , масс. %				Водн.	$\frac{P_2O_5_{усл.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{усл. орто.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{усл. поли.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{водн.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%
			Общ.	Усвояемое							
				Орто+поли	Орто	Поли					
1	Исх. прод.		45,20	39,36	39,36	-	28,83	87,08	87,08	-	63,78
2	150	+1:-2	48,20	42,56	21,86	20,70	18,90	88,30	45,36	42,95	39,21
3	200		49,80	45,29	12,70	32,59	8,76	90,94	25,50	65,44	17,59
4	250		51,92	47,92	8,62	39,30	5,11	92,30	16,60	75,69	9,84
5	300		52,81	38,12	6,38	31,74	4,18	72,18	12,08	60,10	7,92
6	150	+2:-3	47,92	38,95	19,62	19,33	17,91	81,28	40,94	40,34	37,38
7	200		48,98	40,79	12,10	28,69	9,62	83,28	24,70	58,57	19,64
8	250		50,12	42,03	9,30	32,73	6,76	83,86	18,56	65,30	13,49
9	300		50,79	35,10	7,30	27,80	5,11	69,11	14,37	54,74	10,06
10	150	+3:-4	46,04	36,69	19,49	17,20	20,19	79,69	42,33	37,36	43,85
11	200		47,52	38,82	13,76	25,06	10,48	81,69	28,96	52,74	22,05
12	250		49,31	41,01	10,20	30,81	7,19	83,17	20,68	62,48	14,58
13	300		50,20	32,37	8,10	24,27	5,89	64,48	16,14	48,35	11,73

Таблица 6.

Влияние размера гранул, температуры прокали и соотношения $P_2O_5_{эфк}:P_2O_5_{ф/с}$ на химический состав дегидратированных фосфатов кальция при соотношении $P_2O_5_{эфк} : P_2O_5_{ф/с} = 4,5$ ($R = 2,04$)

№	Т, °С	Раз-мер гранул d, мм	P_2O_5 , масс. %				Водн.	$\frac{P_2O_5_{усл.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{усл. орто.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{усл. поли.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%	$\frac{P_2O_5_{водн.}}{P_2O_5_{общ.}}$ 100%
			Общ.	Усвояемое							
				Орто+поли	Орто	Поли					
1	Исх. прод.		46,61	40,81	40,81	-	31,86	87,56	87,56	-	68,35
2	150	+1:-2	48,56	43,07	21,76	21,31	20,21	88,69	44,81	43,88	41,62
3	200		49,29	44,49	12,17	32,32	9,49	90,26	24,69	65,57	19,25
4	250		52,62	51,09	10,60	40,49	6,36	97,09	20,14	76,95	12,09
5	300		53,71	41,59	8,30	33,29	5,79	77,43	15,45	61,98	10,78
6	150	+2:-3	47,89	39,36	19,49	19,87	20,88	82,19	40,70	41,49	43,60
7	200		48,40	41,67	12,49	29,18	10,89	86,09	25,81	60,29	22,50
8	250		50,89	47,16	13,47	33,69	8,04	92,67	26,47	66,20	15,80
9	300		52,32	39,01	8,74	30,27	6,62	74,56	16,70	57,86	12,66
10	150	+3:-4	47,23	38,50	19,44	19,06	22,07	81,52	41,16	40,36	46,73
11	200		47,81	39,79	15,10	24,69	12,09	83,23	31,58	51,64	25,29
12	250		49,60	44,44	12,60	31,84	8,56	89,60	25,40	64,19	17,26
13	300		50,89	35,98	12,27	23,71	7,91	70,70	24,11	46,59	15,54

Как видно из таблиц, с увеличением R с 1,33 до 2,04 при прочих равных условиях содержание $P_2O_5_{общ.}$, $P_2O_5_{усл.}$ и $P_2O_5_{водн.}$ повышается. Так, для фракции +3÷-2 мм содержание $P_2O_5_{общ.}$ с 38,21-40,40% повышается до 47,89-52,32%, $P_2O_5_{усл.}$ с 19,87-25,98 до 39,01-47,16%, $P_2O_5_{водн.}$ с 2,26-12,83% до 6,62-20,88%. Если $P_2O_5_{общ.}$ с увеличением температуры прокали с 150°C до 300°C монотонно возрастает с

38,21% до 40,40%, то $P_2O_5_{усл.}$ и $P_2O_5_{водн.}$ снижаются с 25,98% до 19,87% и с 12,83% до 2,26% для размера фракции -3÷+2 мм при R = 1,33. При R = 2,04 показатели $P_2O_5_{водн.}$ также возрастают, а показатели $P_2O_5_{усл.}$ повышаются с 39,36% до 47,16% при температуре 300°C. Показатели $P_2O_5_{водн.}$ с повышением температуры снижаются для всех значений R. Аналогично ведут себя показатели $P_2O_5_{общ.}$, $P_2O_5_{усл.}$ и $P_2O_5_{водн.}$ с

повышением R и температуры для остальных фракций удобрений.

Доля усвояемой ортоформы P_2O_5 с повышением температуры для фракции $-3\div+2$ мм снижается с 35,86 при температуре $150^\circ C$ до 7,43%, тогда как доля усвояемой полиформы с 32,15% P_2O_5 повышается до 50,58% при температуре $250^\circ C$ и снижается до 41,75% при $300^\circ C$. Доля водорастворимой P_2O_5 при этих условиях снижается с 33,59% до 5,59. С повышением R до 1,56 доля усвояемой полиформы повышается для фракции $-3\div+2$ мм с 37,49% при $150^\circ C$ до 54,46% при температуре $250^\circ C$ и снижается до 46,32% при температуре прокаливания $300^\circ C$. Аналогичная картина наблюдается для фракции $-3\div+2$ мм и при R = 1,90 и 2,04.

С увеличением размера фракции с $-2\div+1$ до $-3\div+2$ и $-4\div+3$ и R наблюдается незначительное снижение $P_2O_{5\text{общ}}$ и увеличение доли $P_2O_{5\text{водн}}$. Остальные закономерности остаются практически без изменений.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения одинарных концентрированных фосфорных удобрений пролонгированного действия из фосфоритов ЦК, содержащих 50,58-70,24% полиформ P_2O_5 . Для этого необходимо прокаливание фосфорных удобрений с R = 1,56-2,04 осуществлять при температуре $250^\circ C$ в течение 90 минут.

Список литературы:

1. Беглов Б.М., Намазов Ш.Р. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент, 2013. – 460 с.
2. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Госхимиздат, 1982. – 352 с.
3. Мельников Л.Ф. Органоминеральные удобрения: теория и практика их получения и применения. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 304 с.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // М.М. Винник, Л.Н. Урбанов и др. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
5. Олифсон А.Л., Махов С.В. Исследования в области комплексной переработки фосфатного сырья. – М., 2015. – 426 с.
6. Пористая керамика на основе пирофосфата кальция / Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, Я.Ю. Филиппов и др. // Новые огнеупоры. – 2015. – № 1. – С. 46-51.
7. Практические рекомендации по сельскому хозяйству: земля, вода, удобрения. – Ташкент, 1996. – 108 с.
8. Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики / Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, С.А. Курбатова и др. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1269-1276.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.