

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОГО ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Меликулова Гавхар Эшбоевна

*старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru*

Исаков Аброр Фахриддинович

*ассистент Ташкентского университета информационных технологий имени Мухамада ал-Хоразмий
1000100, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Темура, 108*

Усманов Илхам Икрамович

*старший научный сотрудник Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32*

Мирзакулов Холтура Чориевич

*профессор Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32*

RESEARCH OF PROCESS OF RECEPTION FEED DICALCIUMPHOSPHATE FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Gavkhar Melikulova

*senior teacher of Tashkent institute of chemical technology
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

Abror Isakov

*assistant of Tashkent university of information technologies of name Mukhamed al-Khorazmiy
1000100, Republic of Uzbekistan, Tashkent, A. Temur st., 108*

Itham Usmano

*senior scientific employee of Tashkent institute of chemical technology
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

Kholtura Mirzakulov

*Professor of Tashkent institute of chemical technology
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32*

АННОТАЦИЯ

В статье показано, что путем конверсии растворов кормового фосфата аммония из фосфоритов Центральных Кызылкумов нитратом кальция можно получить безводный кормовой дикальцийфосфат. Для этого лучше конверсию проводить при температуре 70 °С, в две ступени, подавая на первой ступени 50-75% нитрата кальция, а на второй – оставшееся количество, при соотношении CaO:P₂O₅ 0,79:1, pH среды не менее 5, и постоянном перемешивании.

Подача нитрата кальция на первой ступени 50-75% от необходимой нормы повышает скорость фильтрации с 3200 кг/м² ч до 5200 кг/м² ч за счет образования более крупных кристаллов дикальцийфосфата.

Повышение pH с 4,07 до 5,50 способствует повышению выхода дикальцийфосфата с 84,60% до 99,13%.

Показано, что жидкая фаза после отделения дикальцийфосфата содержит 8,67-9,68% азота и может быть использована для получения жидких азотных удобрений.

ABSTRACT

In article it is shown, that by conversion of solutions of feed phosphate ammonium from phosphorites of Central Kyzylkum calcium nitrate it is possible to receive waterless feed dicalciumphosphate. It is for this purpose better to spend conversion at temperature 70°C, in two steps, submitting on the first step of 50-75% of calcium nitrate, and on the second - the remained quantity, at ratio CaO:P₂O₅ 0,79:1, pH environments not less than 5, and constant hashing.

Giving of calcium nitrate at the first step of 50-75% from necessary norm raises speed of filtration about 3200 kg/m² hour to 5200 kg/m² hour at the expense of formation of larger crystals of dicalciumphosphate.

Increase pH from 4,07 to 5,50 promotes exit increase dicalciumphosphate from 84,60 % to 99,13 %.

It is shown, that the liquid phase after branch dicalciumphosphate contains 8,67-9,68 % of nitrogen and can be used for reception of liquid nitric fertilizers.

Ключевые слова: кормовой моноаммонийфосфат, нитрат кальция, конверсия, дикальцийфосфат, скорость фильтрации, норма, выход продукта.

Keywords: feed monoammoniumphosphate, calcium nitrate, conversion, dicalciumphosphate, speed of filtration, norm, product output.

В жизнедеятельности всех живых организмов и растительного мира наряду с углеродом, водородом и кислородом важная роль принадлежит фосфору и его соединениям [3;12]. Фосфор занимает особое место среди химических элементов. Он входит в состав многих минералов, прежде всего, фосфатов кальция. В живой природе образует фосфорорганические соединения, которые служат носителями реакций высоких энергий, обеспечивающих жизнедеятельность живых организмов. Фосфор является важнейшей составляющей кормовых рационов домашнего скота, птицы, рыб [2;4;10]. Он входит в состав нуклеиновых кислот, фосфатов, фосфопротеинов и других соединений, является необходимым компонентом для построения костной ткани. Недостаток фосфора в рационах сельскохозяйственных животных снижает мясную и молочную продуктивность, приводит к возникновению костных заболеваний и нарушению функций воспроизводства. Для устранения дефицита фосфора в организме животных применяют минеральные кормовые добавки, которые вводят для улучшения качества рационов кормов. Биологическая усвояемость фосфора из кормовых фосфатов кальция – монокальцийфосфата, дикальцийфосфата, трикальцийфосфата составляет не менее 80%.

В настоящее время мировое потребление кормовых фосфатов кальция составляет более шести миллионов тонн в год и продолжает ежегодно увеличиваться. Фосфаты кальция производятся в порошкообразном и гранулированном виде, причем доля гранулированной продукции постоянно увеличивается и уже перевалила за 70% [9]. Это связано с применением их при получении премиксов и комбикормов. Потребность Узбекистана в кормовых добавках превышает 70 тыс. тонн в год и также продолжает повышаться.

Производство фосфатов кальция базируется на фосфорной кислоте как исходном сырье. Причем эта кислота может быть, как термическая, так и очищенная экстракционная. Экономически более целесообразным представляется получение фосфатов кальция кормовой и более высокой чистоты из экстракционной фосфорной кислоты [1;5;11].

В Республике производства термической и очищенной экстракционной фосфорной кислот отсутствует. Поэтому исследования, направленные на получение кормовых фосфатов кальция из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов являются актуальными.

Постановка исследования. Для исследования использовали кормовой фосфат аммония, выпускаемый на АО «Аммофос-Максам» из фосфоритов Центральных Кызылкумов по TSh 6.6-28:2011, содержащий не менее 55,0% P₂O₅ и фтора не более 0,25%, нитрат кальция, полученный в лабораторных условиях из известняка и азотной кислоты с концентрацией 50% нитрата кальция [8]. Опыты проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и помещенным в термостат. Анализ исходных промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами химического анализа [6;7;13].

Результаты и обсуждение. Дикальцийфосфат получали конверсией 30% раствора фосфата аммония, полученного из кормового моноаммонийфосфата растворением в воде и отделением нерастворимого остатка, 50% раствором нитрата кальция, при температуре 70 °С, массовом соотношении CaO, P₂O₅ равном 0,79:1 и аммонизацией до pH 5 и выше. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние pH на химический состав и выход дикальцийфосфата

№	pH	Состав твердой фазы, масс. %					Выход ДКФ, %
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	F	
1	4,07	52,03	40,92	0,22	0,33	0,008	84,60
2	4,53	51,99	40,88	0,23	0,34	0,007	92,20
3	5,05	51,97	40,80	0,28	0,35	0,006	96,97
4	5,50	51,97	40,64	0,40	0,37	0,005	99,13
5	5,82	51,97	40,44	0,59	0,46	0,004	100,0
6	6,21	51,91	40,29	0,70	0,49	0,003	100,0
7	6,55	51,90	40,26	0,73	0,50	0,002	100,0
8	7,04	51,89	40,25	0,75	0,55	0,001	100,0

Полученные данные свидетельствуют, что из очищенных фосфорнокислых растворов аммония после введения в них раствора нитрата кальция получают хорошо фильтруемые образцы кормового дикальцийфосфата, содержащие в зависимости от pH 51,89-51,97% P₂O₅, 40,08-40,25% CaO, 0,001-0,006% F и незначительные количества окиси магния и сульфат ионов. Химический анализ показал, что продукт в основном состоит из безводного дикальцийфосфата и окклюдируемых следов нитрата аммония.

В таблице 2 приведены составы жидкой фазы после отделения дикальцийфосфата.

Как видно из таблицы в жидкой фазе сохраняется P₂O₅ только до pH 5,82. Содержание аммонийного азота составляет 3,57-4,67%, нитратного чуть больше от 3,67 до 5,01%. С повышением pH содержание кальция в жидкой фазе увеличивается, а магния и сульфат ионов уменьшается. Жидкая фаза практически представлена нитратом аммония.

Таблица 2.

Влияние pH на химический состав жидкой фазы

№	pH	Состав жидкой фазы, масс. %					
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	N _{NH4}	N _{NO3}
1	5,05	0,395	0,321	0,194	0,135	3,57	3,67
2	5,50	0,112	0,351	0,173	0,127	3,73	3,95
3	5,82	0,0	0,374	0,166	0,122	4,20	4,47
4	6,21	0,0	0,422	0,165	0,122	4,31	4,60
5	6,55	0,0	0,469	0,165	0,122	4,45	4,77
6	7,04	0,0	0,509	0,165	0,122	4,67	5,01

Промывные воды содержат соли кальция, магния, аммония и практически отсутствуют сульфаты и

P₂O₅ (табл. 3). Содержание нитратного азота составляет 0,68-0,92%, а аммонийного 0,51-0,84%.

Таблица 3.

Химический состав промывных вод

№	pH	Состав промывка, масс. %				
		CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	N _{NH4}	N _{NO3}
1	5,05	0,240	0,068	0,0	0,51	0,68
2	5,50	0,126	0,064	0,0	0,68	0,79
3	5,82	0,118	0,052	0,0	0,74	0,83
4	6,21	0,114	0,040	0,0	0,78	0,87
5	6,55	0,110	0,040	0,0	0,81	0,89
6	7,04	0,104	0,040	0,0	0,84	0,92

Для получения крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов дикальцийфосфата использовали двухступенчатое осаждения фосфатов кальция из аммофосфатных растворов с pH 4,55, содержащих - 15,69% P₂O₅ и 0,43% CaO.

Аммофосфатные растворы смешивали при температуре 70 °С с 50% раствором нитрата кальция,

имеющим pH 5, при массовом соотношении CaO:P₂O₅ (0,4, 0,6 и 0,79):1 и аммонизировали до pH 5. После перемешивания в течении 30 минут пульпу разделяли фильтрованием. Осадок промывали трехкратным по массе количеством воды, сушили и определяли содержание основных компонентов. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Влияние соотношения CaO:P₂O₅ на состав твердой фазы и съём осадка при pH 5

№	CaO:P ₂ O ₅	Норма Ca(NO ₃) ₂ , %	Состав твердой фазы, масс. %		Съём осадка, кг/м ² ·ч
			P ₂ O ₅	CaO	
1	(0,40+0,39):1	50 + 50	51,98	40,07	5200
2	(0,60+0,19):1	75 + 25	51,97	40,06	5100
3	0,79:1	100	51,97	40,07	3200

Данные таблицы подтверждают, что двухступенчатое осаждение позволяет получить более крупные,

хорошо фильтрующиеся кристаллы. Так съём осадка при смешении компонентов при 0,40:1 и 0,60:1 и последующем введении оставшегося количества нитрата кальция до соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,79:1$ составляет 5100-5200 кг/м².ч, то при одно ступенчатом осаждении съём осадка составляет 3200 кг/м².ч, что указывает на снижение фильтрующей способности образующегося осадка.

Состав, получаемого дикальцийфосфата соответствует безводному продукту и содержит 60,1-60,7% влаги. Содержания фтора не превышает 0,01%.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения кормового дикальцийфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов путем конверсии кормового моноаммонийфосфата нитратом кальция. Для получения хорошо фильтрующихся кристаллов необходимо процесс конверсии проводить в два ступени с подачей 50-75% нитрата кальция на первой ступени и остальное количество на второй ступени. При этом, получаемый дикальцийфосфат содержит 51,97% P_2O_5 , 40-44% CaO и менее 0,01% фтора. Выход продукта 100% по P_2O_5 .

Список литературы:

1. Авт. свид. № 823367 (SU). Способ получения кормового преципитата. Теплов Ю.А., Олифсон А.Л., Пономарев В.Ф., Максименко Н.Ф. 1981 Бюл. № 15.
2. Белоконь Л.М., Богданова Н.С., Михалева Т.К., Дохолова Л.Д. Тенденции развития производства кормового дикальцийфосфата и комплексных минеральных добавок для животноводства на его основе. Промышленность по производству минеральных удобрений. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. Обзорная информация. НИИТЭХИМ. 1987. 38 с.
3. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. - М.: 1962. т-1. 687 с.
4. Дегтярев В. Эффективность монокальцийфосфата при кормлении животных. Молочное и мясное скотоводство. 2003. № 2. С. 7-10.
5. Дмитриевский Б.А., Ярош Е.Б., Максименко Н.Ф., Якушева Р.И. Получение чистых фосфатов кальция из экстракционных фосфорсодержащих растворов. Тезисы докладов XV Всесоюзной конференции по химической технологии неорганических веществ. - Казань. 1991. С. 116-117.
6. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. - М.: Госхимиздат, 1982. 352 с.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // М.М. Винник, Л.Н. Урбанов и др. - М.: Химия. 1975. 218 с.
8. O'z DSt 1825:2014. Фосфоритная продукция Ташкура. Общие технические условия. Ташкент. 2014. 7 с.
9. Прогноз Kemira Animal Nutrition на рынке кормовых фосфатов до 2015 года.
10. Справочник по кормлению сельскохозяйственных животных. - М.: Россельмаш. 1983. С. 69-78.
11. Теплов Ю.А., Олифсон А.Л., Максименко Н.Ф., Бобрик В.М. и др. Получение кормового преципитата из экстракционной фосфорной кислоты. - Журн. хим. пром. 1981. № 8. С. 22-24.
12. Фосфор – «элемент жизни», его возрастающая роль для человечества // Фосфаты на рубеже XXI века. - Москва, Алматы, Жанатас. 2006. 201 с.
13. Шварценбах Х.Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.