ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММОФОСФАТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛВАКОВОЙ ФОСФОРИТОВОЙ МУКИ КАРАКАЛПАКСТАНА

Курбаниязов Рашид Калбаевич
канд. техн. наук, доц.,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: kurbaniyazov-rk@mail.ru

Пирназаров Бахтияр Утемисович
базовый докторант,
Институт общей и неорганической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bakhti.pirnazarov@mail.ru

Реймов Ахмед Мамбеткаримович
д-р техн. наук, проф., академик,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: ahmed_ram@mail.ru

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович
д-р техн. наук, проф.,
Институт общей и неорганической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: atanazar77@mail.ru

Намазов Шафоат Саттарович
д-р техн. наук, проф., академик,
Институт общей и неорганической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: diana-ye@yandex.com

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF AMMOPHOSPHATE WICH OBTAINED ON THE BASIS OF PHOSPHORIC ACID PROCESSING OF NODULAR PHOSPHORITE FLOUR OF KARAKALPAKSTAN

Rashid Kurbaniyazov
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor, Karakalpak State University,
Republic of Uzbekistan, Nukus

Bakhtiyar Pirnazarov
Basic doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Akhmed Reymov
Doctor of Technical Sciences, Prof., Academician,
Karakalpak State University,
Republic of Uzbekistan, Nukus

Библиографическое описание: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММОФОСФАТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛВАКОВОЙ ФОСФОРИТОВОЙ МУКИ КАРАКАЛПАКСТАНА // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Курбаниязов Р.К. [и др.]. 2024. 7(124). URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/17964

Atanaza*r *Seytnazarov

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shafoat Namazov

Doctor of Technical Sciences, Prof., Academician,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты определения состава, гигроскопической точки, сорбционной влагоемкости, кинетики сорбции паров воды и прочности гранул аммофосфатных удобрений, для которых в качестве вторичного фосфатного сырья использованы желваковые фосфориты Каракалпакстана Показано, что гранулированные продукты по составу и свойствам не уступают известным фосфорсодержащим удобрениям, и пригодны для бестарного хранения и перевозки в климатических условиях Центральной Азии.

ABSTRACT

The article presents the results of determining the composition, hygroscopic point, sorption moisture capacity, kinetics of water vapor sorption and strength of granules of ammophosphate fertilizers, for which nodule phosphorites of Karakalpakstan were used as secondary phosphate raw materials. It is shown that granular products in composition and properties are not inferior to known phosphorus-containing fertilizers, and suitable for bulk storage and transportation in the climatic conditions of Central Asia.

Ключевые слова: желваковый фосфорит, экстракционная фосфорная кислота, аммофосфат, состав и свойства.

Keywords: nodular phosphorite, extraction phosphoric acid, ammophosphate, composition and properties.

Введение. Узбекистан стал одним из важнейших участников международного рынка хлопка, занимая второе место в мире по его экспорту и шестое место по его производству после Китая, США, Индии, Пакистана и Бразилии [1]. По официальным данным, в 2023 году в Узбекистане было произведено 8,2 млн. тонн зерна и 3,8 млн. тонн хлопка-сырца [2].

Одним из направлений аграрной политики Узбекистана по сельскохозяйственным культурам является повышение их урожайности. Отечественный и зарубежный опыт применения минеральных удобрений показывает, что внесение оптимальных норм туков вдвое повышает урожайность сельскохозяйственных культур и улучшает их качество. Узбекским научно-исследовательским институтом хлопководства давно показано, что хлопчатник без удобрений дает урожай в 12 ц/га хлопка-сырца, а при применении 225 кг азота, 150 кг фосфора и 100 кг калия на гектар обеспечивается его гарантированный урожай в 30-35 ц/га. Затраты на производство и применение удобрений в 2-3 раза окупаются стоимостью дополнительно произведенной сельскохозяйственной продукции.

Таким образом, одним из основных факторов, определяющих урожайность растений, является применение минеральных удобрений, в частности фосфорсодержащих.

В настоящее время три АО: «Ammofos-Maxam», «Samarkandkimiyo» и «Indorama Kokand Fertilizers» производят фосфорсодержащие удобрения, ассортимент которых состоит из аммофоса, супрефоса-NS, PS-Агро, нитрокальцийфосфата и простого и обогащенного суперфосфатов. В 2019 году предприятия Республики произвели 143,0 тыс. т фосфорных удобрений (в расчете на 100% питательных веществ). А потребность сельского хозяйства республики в 2020 году составляла 759,3 тыс. т P_2O_5. Значит, промышленность удовлетворяет потребность в фосфорных удобрениях только на 15,8%.

Поэтому актуальными задачами в области производства фосфорсодержащих удобрений являются: наращивание объемов их производства; расширение их ассортимента; вовлечение в переработку бедного фосфатного сырья; снижение себестоимости выпускаемой продукции.

В Узбекистане всегда ставился вопрос об обеспечении сельского хозяйства собственным фосфатным сырьём. Поэтому ситуация может быть отчасти изменена в положительную сторону за счет вовлечения в переработку других местных фосфоритных руд, которые пока не разрабатываются в промышленном масштабе.

Источником таких сырьевых материалов могут стать Каракалпакстан, где расположены месторождения желваковых фосфоритов, как Ходжакуль, Султан-Уиздаг, Ходжейли, Порлытау, Назархан, Чукай-Тукай и др. По минералогическому составу они близки к фосфоритам Егорьевского, Вятско-Камского и Чилисайского месторождений [3-5]. Однако все они не отвечают требованиям для сернокислотной переработки с получением экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса без стадии их обогащения. Хотя они могут послужить в качестве вторичного фосфатного сырья при получении квалифицированных фосфорсодержащих удобрений.

Одним из способов применения бедного сырья в производстве концентрированных фосфорных удобрений и снижения их себестоимости является технология получения аммофосфата. Аммофосфат – новый и перспективный продукт в ассортименте фосфорных удобрений. В отличие от аммофоса, расход серной кислоты на производство 1 т P_2O_5 в виде аммофосфата на 10-15 % ниже, а степень использования фосфатного сырья на 1,0-1,5 % выше. Процесс его получения основан на разложении природных фосфатов высокой нормой (150-200%) фосфорной кислоты с последующей нейтрализацией оставшейся кислотности аммиаком, гранулировании и сушке продукта [6, 7]. Важным преимуществом аммофосфата является возможность использования при его производстве практически любого вида фосфатного сырья. Широкие агрохимические испытания показали, что аммофосфат для всех основных культур и различных почв по эффективности не уступает аммофосу и двойному суперфосфату, а при поливном режиме даже несколько выше, что объясняется меньшим вымыванием фосфора из аммофосфата [8].

Объекты и методы исследования

Нами изучен процесс получения аммофосфата путем разложения желваковой фосфоритовой муки (ФМ) месторождений Каракалпакстана: Ходжакуль (19,11% P_2O_5) и Порлытау (15,76% P_2O_5) экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК), выпускаемой на АО «Ammofos-Maxam» из мытого обожженного концентрата с содержанием 26% P_2O_5 (МОК-26). ЭФК производится из МОК-26 дигидратным способом. При этом массовое соотношение ЭФК: ФМ составляло 100 : 10 и 100 : 25.

Опыты по разложению желваковой фосфоритовой муки фосфорной кислотой проводились в трубчатом стеклянном реакторе, снабженном винтовой мешалкой, приводимой в движение мотором. Необходимое количество экстракционной фосфорной кислоты помещали в реактор и разогревали до 65°С. Расчетное количество фосфатного сырья дозировали в течение 10-15 мин. при интенсивном перемешивании. Время взаимодействия компонентов после дозировки сырья составляла 45 мин. После этого кислые фосфатные пульпы нейтрализовали газообразным аммиаком до значений pH = 3,8-4,0. Необходимо отметить, что аммонизация пульпы при всех изучаемых соотношениях ЭФК: ФС текучая. Затем аммонизированные фосфатные пульпы сушили при температуре 60ºС в течение суток. Низкая температура сушки объяснятся тем, что при 100°С идет процесс ретроградации усвояемых фосфатов с большой скоростью. Гранулирование образцов влажных фосфатных масс осуществляли в процессе сушки методом интенсивного размешивания и окатывания, а затем сушили в сушильном шкафу при 75°С. Высушенные образцы продуктов подвергались анализу по известным методикам [9]. Усвояемая форма P_2O_5 в продукте определялась по 2 %-ному раствору лимонной кислоты.

Определены физико-химические и товарные характеристики гранулированных удобрений. Гигроскопическую точку удобрений определяли эксикаторным методом [10] при температуре 25°С для гранул размером 2-3 мм. Требуемая относительная влажность воздуха создавалась в закрытом эксикаторе над слоем налитой в него серной кислоты известной концентрации. Влажность – по [11]. Прочность гранул – по ГОСТу 21560.2-82. Измерение величины 10 %-ных водных суспензий готовых удобрений осуществляли в лабораторном иономере И-130М. Прочность гранул измеряли с помощью пружинных весов по методике НИУИФ [12].

Результаты и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что при выбранных массовых соотношениях ЭФК: ФМ (100 : 10-25) готовые удобрения содержат: с применением фосмуки Ходжакуль 4,20-6,51% N, 34,72-40,41% $P_2O_{5общ.}$, 32,78-39,42% $P_2O_{5усв.}$ и 27,47-35,29% $P_2O_{5водн.}$, а с применением фосмуки Порлытау 5,38-8,40% N, 32,79-39,40% $P_2O_{5общ.}$, 30,52-38,25% $P_2O_{5усв.}$ и 25,69-33,93% $P_2O_{5водн.}$. Относительные же содержания усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 меняются от 94,41 до 97,55% и от 79,12 до 87,33% для Ходжакульской фосмуки, от 94,29 до 97,08% и от 78,35 до 86,12% для Порлытауской фосмуки, соответственно.

Таблица 1.

Состав аммофосфатных удобрений на основе фосфорнокислотного разложения желваковой фосфоритовой муки Каракалпакстана

№ образца	Массовое соотношение ЭФК : ФС	Состав высушенных продуктов, вес. %				$\frac{P_2O_{5усв}}{P_2O_{5общ}}$, %	$\frac{P_2O_{5вод}}{P_2O_{5общ}}$, %
		N	$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5усв.}$	$P_2O_{5водн.}$		
месторождение Ходжакуль							
1	100:10	6,51	40.41	39,42	35,29	97,55	87,33
2	100:25	4,20	34.72	32,78	27,47	94,41	79,12
месторождение Порлытау							
3	100:10	8.40	39.40	38.25	33.93	97.08	86.12
4	100:25	5.38	32.79	30.92	25.69	94.29	78.35

В табл. 2 приведены физико-химические и товарные характеристики продуктов. Исходная влажность первого и второго образцов, где в качестве вторичного фосфатного сырья использована фосмука Ходжакуль составил 1,31 и 0,99%, третьего и четвертого образцов с применением фосмуки Порлытау – 1,07 и 1,27%, соответственно для соотношений ЭФК:ФМ = 100:10 и 100:20, соответственно.

Таблица 2.

Некоторые физико-химические свойства аммофосфатных удобрений на основе фосфорнокислотного разложения желваковой фосфоритовой муки Каракалпакстана

№ образца	Массовое соотношение ЭФК: ФС	Влажность продуктов, %	pH 10%-ной суспензии	Гигроскопическая точка, %	Прочность гранул, МПа
месторождение Ходжакуль					
1	100 : 10	1,31	3,37	74	5,98
2	100 : 25	0,99	3,59	78	6,97
месторождение Порлытау					
3	100 : 10	1,07	3,35	77	5,90
4	100 : 25	1,27	3,52	82	6,84

Средняя прочность гранул аммофосфатных удобрений равна для образцов 1 и 2 – 5,98 и 6,97 МПа, для образцов 3 и 4 – 5,90 и 6,84 МПа. По этому показателю они отвечают требованиям сельского хозяйства (должна быть не менее 2-3 МПа). Значение pH продуктов находится в пределах 3,35-3,59, что наиболее благоприятно для карбонатных почв Узбекистана.

Очень важно знание гигроскопичности удобрений. Обычно гигроскопичность определяется значением гигроскопической точкой. Гигроскопической точкой называется та относительная степень влажности воздуха, при которой продукт не отдает влагу и не поглощают её из воздуха.

Удобрения и другие минеральные соли, имеющие гигроскопическую точку ниже 50% относятся к очень сильно гигроскопичным, от 50 до 60% к сильно гигроскопичным, от 60 до 70% к гигроскопичным, от 70 до 80% к слабо гигроскопичным, от 80 до 85% - почти не гигроскопичным и выше 85% - к практически не гигроскопичным. Наши удобрения имеют гигроскопическую точку: образец-1 – 74%; образец-2 – 78; образец-3 – 77% и образец-4 – 82%. По величине гигроскопической точки образцы 1-3 относятся к слабо гигроскопичному веществу. А образец 4 относится к почти негигроскопичному. Согласно методике Н.Е. Пестова величина гигроскопической точки оцениваются в баллах. Степень гигроскопичности образца №1 равна к 3,2 баллу; образца 2 - 2,4; образца 3 - 2,6 и образца № – 1,6 баллу. Такие продукты в условиях нашего региона, где среднегодовая относительная влажность воздуха равна 60%, а максимальная среднемесячная 74%, практически не поглощают влагу в течение года. При стандартной влажности гранулы аммофосфата характеризуется достаточно хорошей сыпучестью.

Далее эксикаторным методом изучена кинетика сорбции паров воды гранулами продуктов при относительных влажностях воздуха 50; 60; 70; 80; 90 и 100%. Кинетические кривые сорбции паров воды приведены на рисунках 1-4. Нумерация кривых соответствует номерам образцов в табл. 1 и 2. Как видно из рисунков, при относительных влажностях воздуха 50, 60 и 70% для образцов 1-4 равновесие наступает через 2 суток, при 80% через 4 суток, при 90% для образца 1 равновесие поступает через 22 сутки. При 100 %-ной относительной влажности воздуха для всех образцов равновесия не достигается в течение всего периода испытаний.

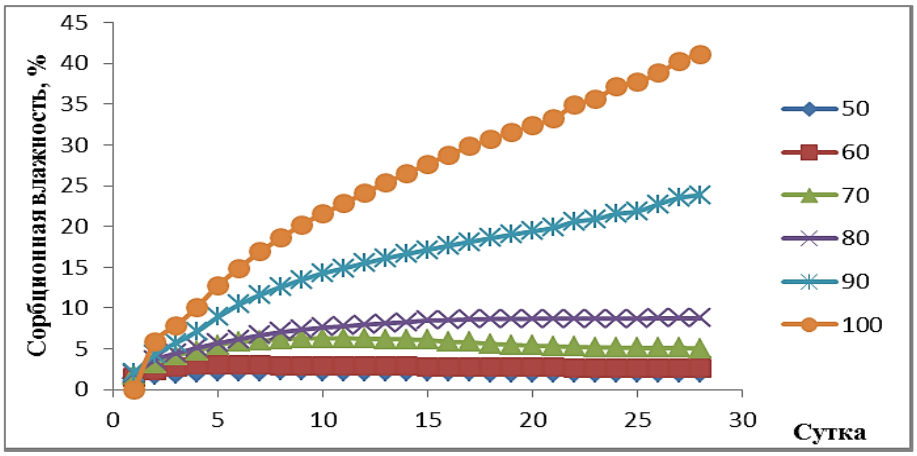

Рисунок 1. Кинетика сорбции паров воды аммофосфатным удобрением (образец-1) при различных относительных влажностях воздуха

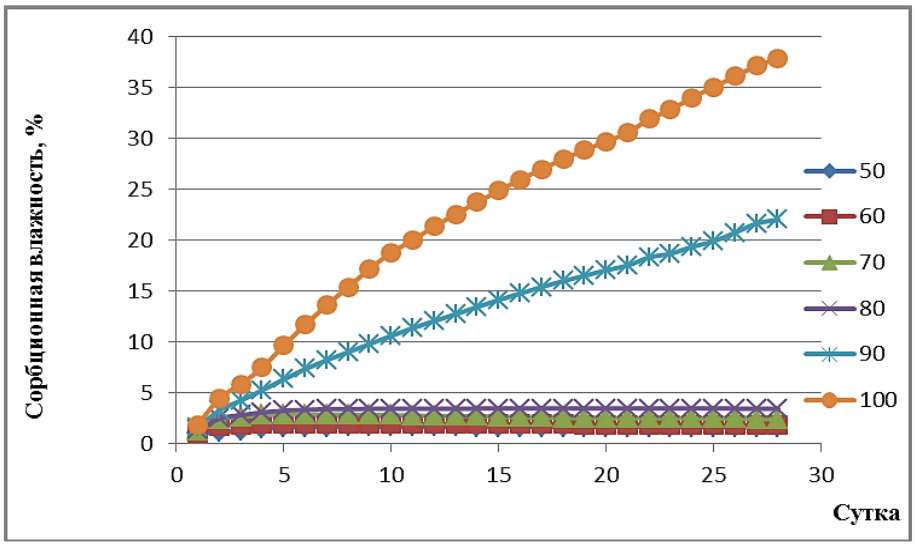

Рисунок 2. Кинетика сорбции паров воды аммофосфатным удобрением (образец-2) при различных относительных влажностях воздуха

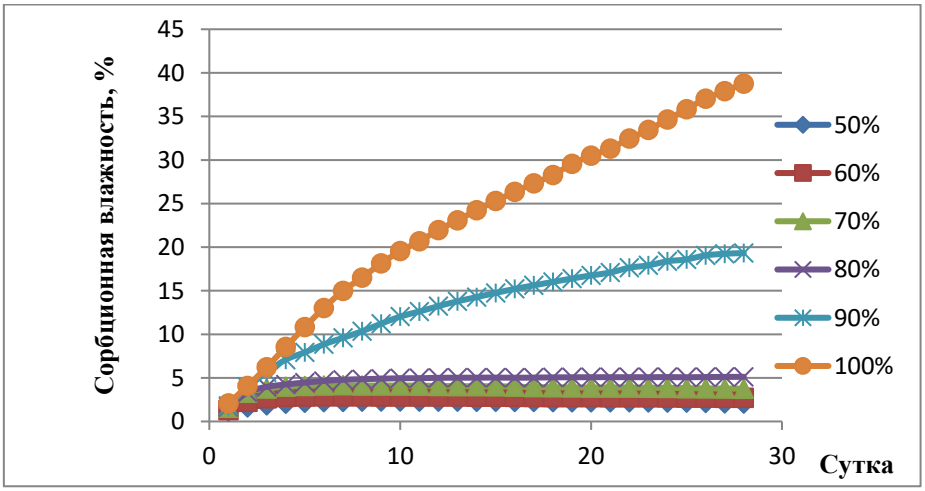

Рисунок 3. Кинетика сорбции паров воды аммофосфатным удобрением (образец-3) при различных относительных влажностях воздуха

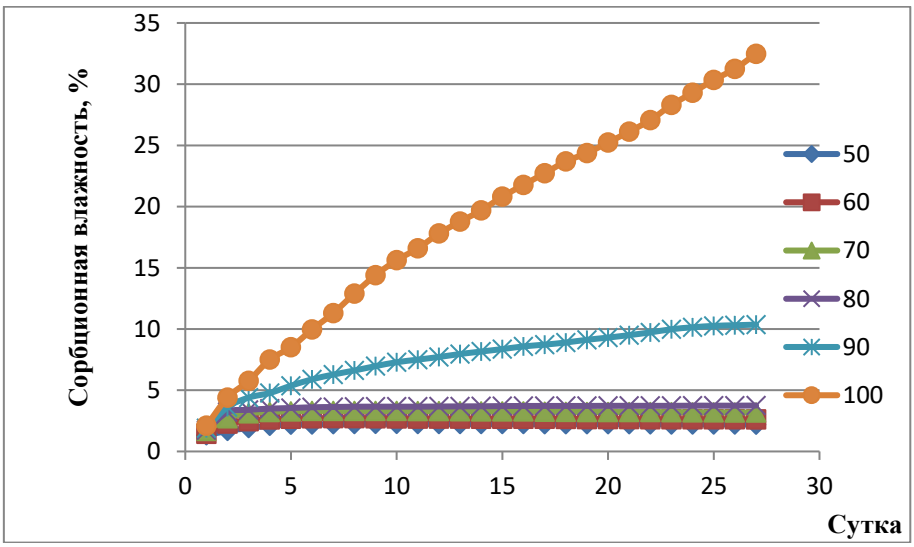

Рисунок 4. Кинетика сорбции паров воды аммофосфатным удобрением (образец-4) при различных относительных влажностях воздуха

Сорбционную влагоемкость удобрений устанавливали при относительных влажностях воздуха 50; 60; 70; 80; 90 и 100%. Образцы удобрений над кислотой выдерживались в течение 30 суток. Сорбционная влагоемкость указывает на максимальное количество поглощенной влаги, при котором продукт сохраняют свой внешний вид и рассыпчатость. На рис. 5 приведены кривые сорбции влаги для образцов аммофосфатных удобрений.

Из неё хорошо просматривается, что образцы 1-4 при 50; 60 и 70 %-ной относительных влажностях воздуха практически не поглощают влагу. Существенный прирост влаги происходит только при влажности воздуха 80% и первый образец набирает влагу 11%, второй - 4,98%, третий - 6,50% и четвертой всего - 4,70%. Необходимо отметить, что гранулы этих удобрений с влагосодержащими 4,70-11% полностью сохраняют свой внешний вид и первоначальную рассыпчатость в течение всего периода испытаний. При относительной влажности воздуха 90% образец-1 по истечении 5 суток сорбирует воды в количестве 5,36% и содержание воды в них становится равным 6,67%, однако продукт гранулы теряет способность к рассеву, хотя сохраняют свой первоначальный внешний вид. При достижении 23-24 % влаги гранулы всех образцов комкуются, а при достижении влаги продуктов 30-31% гранулы начинают терять свой внешний вид. А с достижением 32-33% влаги гранулы начинают расплываться.

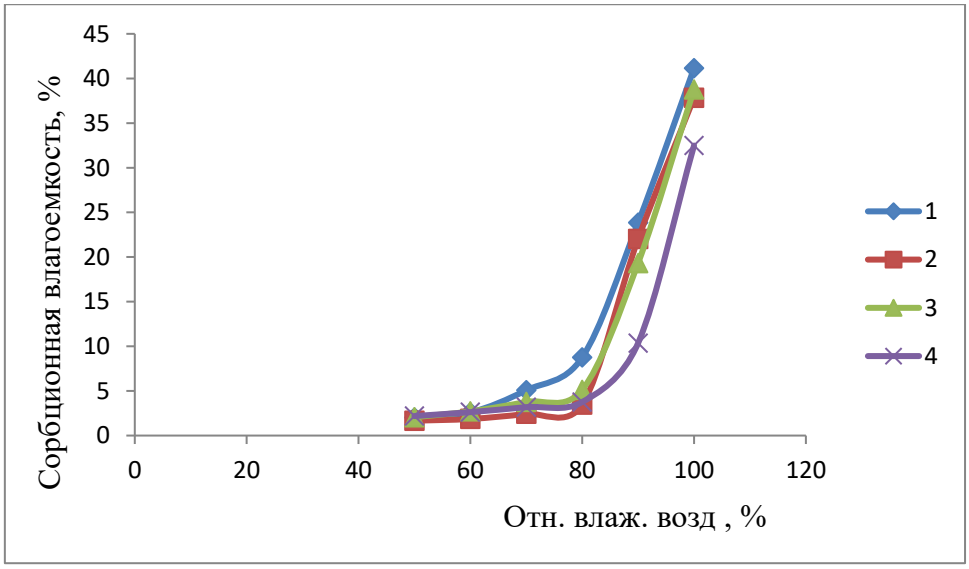

Рисунок 5. Зависимость сорбционной влагоемкости аммофосфатных удобрений от относительной влажности воздуха: Нумерация кривых соответствует к номерам образцов, приведенные в табл. 1 и 2

Таким образом, результаты показывают, что аммофосфатные удобрения, где в качестве вторичного сырья служили желваковые фосфориты Каракалпакии, мало гигроскопичны, обладают высокой влагоемкостью, а их физические свойства начинают резко ухудшаться только при содержании влаги более 20%.

Выводы

Получены образцы аммофосфатных удобрений с вовлечением в аммофосную технологию желвахових фосфоритов Каракалпакстана в качестве вторичного сырья. Показаны, что гранулы продукты имеют высокие относительные содержания усвояемых и водорастворимых форм фосфора (94,5-97,5% и 78,3-87,3%). Прочность гранул образцов аммофосфата (5,9-7,0 МПа) отвечают требованиям сельского хозяйства. Они относятся к слабо- (выше 70%) и почти не гигроскопичным (выше 80%) продуктам. При стандартной влажности гранулы аммофосфата характеризуется достаточно хорошей сыпучестью. Полученные удобрения по своим характеристикам не уступают известным фосфорным удобрениям, в частности аммофосу и вполне пригодны для бестарного хранения и перевозки.

Список литературы:

1. Искандарова Ю. Состояние и развитие хлопководства в Республике Узбекистан. // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2009. - №4. – С. 50-51.
2. Uz Daily, 9 декабря 2023, Узбекистан в 2023 г вырастил 8,2 млн. тонн зерна, 3,8 млн. тонн хлопка: https://www.uzdaily.uz/ru/post/81902.
3. Ангелов А.И. Разработка технологии суперфосфата из Егорьевской фосфоритной муки / Ангелов А.И., Соболев Н.В., Сырченков А.Я., Альмухаметов И.А. // Мир серы, N, P и K. - 2005. - Вып. 4. - С. 9-16.

4. Минаковский А.Ф., Шатило В.И., Ларионова О.И., Дормешкин О.Б., Стоянова Л.Ф., Ахтямова С.С. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-камского месторождения в комплексные удобрения. // Вестник Белорусского государственного технологического университета. - 2016. - т.19, №8. – С. 43-49.
5. Khozrat Usmanov, Raisa Chernyakova, Umirzak Dzhusipbekov. Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites. // Perspectives of Innovations, Economics & Business, Volume 6, Issue 3, 2010. – pp. 135-137.
6. Суетинов А.А., Новиков А.А., Янишевский Ф.В., Микаев Б.Т., Габескирия О.В., Кузнецова А.Г., Левин В.И., Стародубцев В.С. Исследования, разработка и освоение технологии нового сложного удобрения – аммофосфата // Обз.инф. НИИТЭХИМ. Сер.: минерал. удобр. и серн. к-та. М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 56 с.
7. ТУ 113-08-552-84. Аммофосфат. 1984.
8. Янишевский Ф.В., Новикова З.М., Подколзина Г.В., Суетинов А.А., Новиков А.А. Агрохимическая эффективность аммофосфата в полевых опытах на различных почвах // Агрохимия. – 1992. - № 8. - С. 50-56.
9. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
10. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: Изд-во АН СССР. 1947. 239 с.
11. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин., Б.А. Копылёв., Е.С. Тумаркина, Г.В. Бельченко – Л.: Госхимиздат, 1963. - 376 с.
12. Кувшинников И.М., Малоносов Н.Л. Методы определения прочности гранул удобрений // Химия в сельском хозяйстве. - №2, 1973. – с. 24-28.