ОДНОСТОРОННИЕ ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАБАЛАНСОВОЙ РУДЫ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ УПАРЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ В ЖИДКОФАЗНОМ РЕЖИМЕ

Нуъмонов Бахтиёржон Омонжонович

младший научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. М.Улугбека, 77-а,
E-mail: kimyogar1985@mail.ru

Холмуродов Жамшидбек Эркинович

младший научный сотрудник, лаборатории фосфорных удобрений
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. М.Улугбека, 77-а,
E-mail: igic@rambler.ru

Алимов Умарбек Кадырбергенович

кандидат технических наук, Тяньзинский университет науки и технологии,
300457, г. Тяньзинь, Китайская Народная Республика,
E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

Намазов Шафаат Саттарович

заведующий лабораторией «Фосфорные удобрения»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. М.Улугбека, 77-а,
E-mail: igic@rambler.ru

Отабоев Хусан Абдусобирович

младший научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. М.Улугбека, 77-а,
E-mail: igic@rambler.ru

UNARY PHOSPHATE FERTILIZERS BASED ON BALANCED OFF ORE CENTRAL KYZYL KUM PHOSPHORITE DECOMPOSITION WITH EVAPORATED WET PROCESS PHOSPHORIC ACID IN LIQUID PHASE REGIME

Bakhtiyorjon Numonov

Junior scientific fellow of Phosphate Fertilizer laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbek Academy of Sciences,
100170, Uzbekistan, Tashkent, 77-a, Mirzo Ulugbek str.

Jamshidbek Holmurodov

Junior scientific fellow of Phosphate Fertilizer laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbek Academy of Sciences,
100170, Uzbekistan, Tashkent, 77-a, Mirzo Ulugbek str.

Umarbek Alimov

PhD, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin
300457, P. R. China

Библиографическое описание: Односторонние фосфорные удобрения на основе разложения забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов упаренной экстракционной фосфорной кислотой в жидкофазном режиме // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. Нуъмонов Б.О. [и др.]. 2018. № 8(53). URL: http:///7universum.com/ru/tech/archive/item/6237

Shafaat Namazov
Head of Phosphate fertilizer laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science, 100170, Uzbekistan, Tashkent, 77-a, Mirzo Ulugbek str.

Husan Otaboyev
Junior scientific fellow of Phosphate Fertilizer laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry, Uzbek Academy of Sciences, 100170, Uzbekistan, Tashkent, 77-a, Mirzo Ulugbek str.

АННОТАЦИЯ

В работе изучен процесс получения двойного суперфосфата путем разложения минерализованной массы 400; 450 и 500%-ной нормой концентрированной 40,76% - ной экстракционной фосфорной кислотой. Определены коэффициенты разложения фосфатного сырья и химический состав готового продукта. Установлена степень распределения составных компонентов кальцийфосфатной пульпы по недоразложенной части, кислого монокальцийфосфата и маточного раствора. Показано, что на основе нейтрализации кислого монокальцийфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов природным мелом можно получить двойной суперфосфат, содержащий 51,79-53,57 % P_2O_5 и имеющий прочность гранул не менее 2 МПа. Полученный продукт по качеству соответствует требованиям ГОСТ на двойной суперфосфат марки А.

ABSTRACT

Preparation process of triple superphosphate using decomposition of mineralized mass with 400; 450 and 500% amount of wet-process phosphoric acid containing 40.76% of P_2O_5 has studied in this article. Decomposition coefficient of phosphate raw and chemical composition of final product have determined. Distribution extent of calcium phosphate slurry's component on undecomposed part, acid mono basic calcium phosphate and mother solution was established. It was shown that on the basis of the neutralization of acid mono basic phosphate obtained from Central Kyzyl Kum phosphorite with natural chalk can produce triple superphosphate possessing 51.79-53.57 % total P_2O_5 and strength no less 2 MPa. The product obtained meet requirement of State standard quality to triply superphosphate brand A.

Ключевые слова: фосфорит, минерализованная масса, экстракционная фосфорная кислота, кристаллизация, монокальцийфосфат, нейтрализация.

Keywords: phosphorite, mineralized mass, wet-process phosphoric acid, crystallization, monobasic calcium phosphate, and neutralization.

В настоящее время развитие основных отраслей сельского хозяйства Республики Узбекистан базируется на выращивании хлопка-сырца, пшеницы и овощебахчевых культур. Эти виды сельхоз культур требуют внесения значительного количества минеральных удобрений, включая фосфорных. Известно, что односторонние удобрения - простой и двойной суперфосфаты наиболее эффективны, когда их вносят под зябь. Поэтому 60-70% от годовой нормы внесения фосфорных удобрений под хлопчатник нужно вносить под зябь, под овощные культуры 75%, а под зерновые культуры – все 100% [13]. Если иметь ввиду, что АО «Аммофос-Максам» производит аммофос (10% N; 46% P_2O_5), супрефос-NS (8-15% N; 20-24% P_2O_5), аммоний сульфатфосфат (15-19% N; 4-23% P_2O_5), PS-Агро (4-6% N; 34-41% P_2O_5), кормовые фосфаты аммония (12% N; 53-55% P_2O_5), обогащенный суперфосфат (2,5% N; 18-26% P_2O_5) и сульфат аммония (21% N), доля односторонних фосфорных в них составляет всего лишь 85% от валового.

Производимые промышленностью азотнофосфорные удобрения никак не вписываются в научно-обоснованное распределение годовой нормы минеральных удобрений по агротехническим срокам их внесения. Азотные удобрения необходимо вносить перед севом, с севом и при подкормке. Азот не должен вноситься под осеннюю зяблевую пахоту, потому что до сева он вымывается из почвы талыми водами, а фосфорные удобрения наиболее эффективны, когда они вносятся именно под зяблевую пахоту.

Кроме того, причина обостряется нехваткой качественного фосфатного сырья, при потребности сельского хозяйства в фосфорных удобрениях 746 тыс.т в год 100%-ного P_2O_5. Тогда как все три ныне действующие в республике химические предприятия: АО «Аммофос-Максам», «Самаркандкимё» и «Кокандский суперфосфатный завод» ежегодно производят около 135-140 тыс.т. в год фосфорных удобрений в виде 100 %-ного P_2O_5. Это обусловлено тесной связью с низким качеством исходной руды.

Фосфориты Центральных Кызылкумов по своему минералогическому и химическому составу резко отличаются от зарубежных аналогов [16]. Фосфориты крупнейших месторождений Африкано-Аравийской фосфоритовой провинции, перерабатываемые на предприятиях Марокко, Алжира, Туниса, Иордании, Израиля, Египта и Ирана содержат 20-30% P_2O_5, а товарные концентраты 30-35% P_2O_5 [14]. Данный вид сырья легко обогащается термическим способом, согласно которому после обжига при 680-980 ^oC оно обрабатывается водой или солевыми растворами (можно использовать и морскую воду) с последующим отделением гидроксида кальция [4; 16; 17; 18; 19]. Однако тесное вкрапление кальцитового минерала с мелкими фосфатными фаунами делает

руду из фосфоритов Центральных Кызылкумов труднообогатимой известными способами. В данном случае руду с высоким содержанием карбонатов (до 17% CO_2) с 2005 по 2014 года и до сегодняшнего дня на Кызылкумском фосфоритовом комбинате (КФК) перерабатывают согласно действующей комбинированной технологической линия сухого и мокрого грохочения фосфорита по классу 5 мм с выводом в отвал фракции +5 мм (забалансовая руда с содержанием 12-14% P_2O_5), что составляет 9,6% от исходной руды; обесшламливанием потока -0,5 мм в три приема на гидроциклонах. Обесшламливание осуществляется по граничному зерну 0,02 мм. При этом в отвал удаляются бедные шламы, а в качестве концентрата готовится фракция -0,5 +0,02 мм (содержание P_2O_5 - 23-25%) далее следуют стадии фильтрования мытого концентрата с отмывкой от хлора; сушка мытого концентрата до влажности менее 7%, направляемого в отделение обжига для получения мытого обожженного концентрата с выходом 58% от исходной руды (25-26% P_2O_5), при котором образуется 4,1% пылевидной фракции (18-20% P_2O_5) в виде отхода; сгущение шламов, возврат осветленной воды (слив сгустителя), удаление сгущенных шламов в количестве 28,3% от общего, так называемых шламовых фосфоритов (8-10 % P_2O_5) в хвостохранилище.

Исходя из вышеуказанного видно, что объем отхода составляет около 42%, из которого забалансовая руда – минерализованная масса достигает 13 млн. тонн.

В связи с нехваткой фосфорных удобрений в Республике данный вид отхода может стать альтернативой для выхода из острейшей ситуации. При этом вопрос выбора методов его переработки становится наиболее актуальным.

Дело в том, что существующие традиционные методы переработки этой руды, такие как азотно- и сернокислотные, не приемлемы. Но если сырье является нетрадиционным, то и для него необходимо найти нетрадиционный подход, который со временем станет классическим.

В последнее время относительно переработки бедных фосфатных руд в стандартные фосфорные удобрения разрабатывается циклический жидкофазный способ. Данный способ не требует качественного сырья, т.е., любой вид фосфата может перерабатываться в ожидаемый продукт с высокими технико-экономическими показателями и низкими теплоэнергетическим и материальными затратами.

Сущность циклического способа заключается в максимальном разложении (91-96%) природного фосфорита фосфорной кислотой при ее высокой норме ≥ 300% от стехиометрии с последующим охлаждением и отделением монокальцийфосфата (МКФ) в фосфорной кислоте, нейтрализацией последнего и возврата маточного раствора в цикл разложения очередной партии фосфорита [9].

В работе [5] представляется принципиальная возможность получения двойного суперфосфата марки А путем разложения Чилисайского бедного фосфорита (17,7% P_2O_5) высокой 450-550%-ной нормой термической фосфорной кислоты концентрацией 40-42% P_2O_5 при температуре 80-95 °С. Кристаллизация МКФ проводилась при 40 °С в течение 90 мин. Затем кристаллы МКФ с содержанием 28,7-31,3% свободной H_3PO_4 были нейтрализованы известняком и гранулированы на лабораторном чашевом грануляторе. Готовый продукт содержит (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ 51,50; $P_2O_{5усв.}$ 49,30; $P_2O_{5водн.}$ 47,20; $P_2O_{5своб.}$ 0,7; влаги 2,80.

В работе [12] предлагается жидкофазный способ получения МКФ на основе графических расчётов. Найдены следующие оптимальные условия ведения процесса: норма термической фосфорной кислоты – 450-500%; концентрация кислоты – 40% P_2O_5; температура разложения – 95 °С; температура кристаллизации – 40 °С. В качестве вторичного фосфатного сырья были использованы Каратауские фосфориты месторождения Кокджон и Коксу. Для нейтрализации кислого продукта предлагается использовать аммиачную воду и оксид кальция. При этом химический состав продуктов составляет (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ 54,28; $P_2O_{5усв.}$ 52,23; $P_2O_{5водн.}$ 52,14; $P_2O_{5своб.}$ 3,01 и $P_2O_{5общ.}$ 54,53; $P_2O_{5усв.}$ 51,11; $P_2O_{5водн.}$ 51,13; $P_2O_{5своб.}$ 3,97 соответственно. В отличие от второго продукта, в первом содержится 3,54% азота. Выявлено, что гранулы двойного суперфосфата, полученные при нейтрализации оксидом кальция, оказались менее твердыми, чем гранулы аммонизированного монокальцийфосфата.

В работе [9] приводятся результаты исследования процесса разложения Кингиссепского флотоконцентрата состава (масс. %): P_2O_5 – 28,90; CaO – 43,00; R_2O_3 – 1,5; MgO – 1,90, как термической, так и экстракционной фосфорной кислотами с концентрациями 55-65% P_2O_5, взятыми в количестве 400-600% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата. При этом температура процесса разложения сырья поддерживается около 110-130 °С в течение 1-1,5 часов. После кристаллизации, аммонизации и сушки твердого осадка получен двойной суперфосфат следующего состава (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ – 51-54; $P_2O_{5усв.}$ – 50-52,5; $P_2O_{5водн.}$ – 39-50,7; N – 2,0-5,9; CaO – 13-14.

Следует отметить, что все вышеописанные циклические способы получения двойного суперфосфата базируются лишь только на дорогостоящую термическую фосфорную кислоту, либо требуется предварительная очистка экстракционной фосфорной кислоты, что отрицательно сказывается на себестоимости готового продукта.

Однако поводом вовлечения забалансовой руды в циклический способ стали ранее изученные работы [1–3]. Процесс разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов осуществляется упаренной ЭФК концентрацией 35,69; 41,2 и 44,98% P_2O_5 при нормах 200-600% от стехиометрии на монокальцийфосфат в течение 60 мин и температуре 95 °С. Результаты исследований показали о возможности получения высококонцентрированных односторонних и комплексных фосфорсодержащих удобрений, полученных на основе нейтрализации кислого монокальцийфосфата мелом и водным (25%) раствором аммиака, с составом в пределах 50,51-53,56% P_2O_5; 44,15-49,05% P_2O_5 и 53,01-57,40% P_2O_5; 9,31-11,41% N. Данные виды

продуктов обладают высокой статической прочностью от 1,92 до 4,86 МПа и 3,24 до 4,31 МПа соответственно для односторонних и комплексных фосфорсодержащих удобрений. По установленному составу их можно рекомендовать для использования под зябь, при посеве и подкормке, т.е. они пригодны для всех агрохимических сроков внесения минеральных удобрений.

Целью настоящего исследования явилось получение одностороннего фосфорного удобрения стандартного качества путем разложения минерализованной массы из фосфоритов Центральных Кызылкумов избыточной нормой ЭФК по рециркуляционной схеме.

В исследовании была использована минерализованная масса состава (вес. %): 14,33 P_2O_5; 43,02 CaO; 1,19 MgO; 1,38 Fe_2O_3; 1,18 Al_2O_3; 2,22 SO_3; 14,70 CO_2 и не упаренная ЭФК (вес. %): 18,44 P_2O_5; 0,21 CaO; 0,44 MgO; 0,33 Fe_2O_3; 0,79 Al_2O_3; 1,50 SO_3. ЭФК концентрировали методом упарки. Полученную фосфорную кислоту охлаждали до комнатной температуры и отделяли из нее выпавший осадок. Концентрированная ЭФК имела следующий состав (масс. %): 40,76 P_2O_5; 0,035 CaO; 0,74 MgO; 0,81 Fe_2O_3; 0,84 Al_2O_3; 3,84 $SO_{3общ}$.

Циклический способ получения концентрированных фосфорных удобрений базируется на следующих стадиях:

1. Разложение фосфатного сырья упаренной экстракционной фосфорной кислотой;
2. Отделение недоразложенной части фосфатного сырья от жидкой фазы;
3. Охлаждение жидкой фазы для кристаллизации монокальцийфосфата;
4. Отделение кислого монокальцийфосфата от маточного раствора;
5. Нейтрализация кислого монокальцийфосфата.

Лабораторные опыты были проведены в термостатированном реакторе, снабженным лопастной мешалкой. Температура в термостате составляла 90°С. Норму ЭФК варьировали в пределах 400-500% от стехиометрии на образование МКФ согласно нижеследующей реакции, где фосфорная кислота вначале реагирует с карбонатом кальция,

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2\uparrow$$

а затем с основными фосфатными составляющими:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF\uparrow$$

Фосфатное сырье вносили в реактор с навеской ЭФК. Продолжительность процесса разложения с момента окончания загрузки фоссырья – 30 минут. После завершения процесса разложения содержимое в реакторе разделяли на твердую и жидкую фазы методом фильтрации на воронке Бюхнера при разрежении 160 мм.рт.ст. или 0,02 атм.

В ходе эксперимента определена скорость фильтрации фосфатной пульпы по жидкой и твердой фазам. Также рассчитан коэффициент разложения сырья в зависимости от нормы ЭФК при неизменной температуре - 90°С. Для этого твердую фазу трехкратно промывали горячей водой, а затем ацетоном. Определением в промытом сухом осадке общей и водной форм P_2O_5 рассчитывали коэффициент разложения сырья ($K_р$) по формуле:

$$K_р = 100 - \frac{(P_2O_{5\ общ} - P_2O_{5\ вод.})_{влажный\ осадок}}{P_2O_{5\ общ.\ в\ фос.\ сырьё}} \cdot 100, \%$$

где $P_2O_{5общ.} - P_2O_{5водн.}$ – содержание общей и водной форм P_2O_5 в недоразложенном сухом фосфатном осадке, г;

$P_2O_{5общ.\ в\ фос.сырье}$ – содержание общего P_2O_5 в исходном фосфатном сырье, г.

Основные результаты проведенных исследований приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1 при изучаемых нормах кислоты коэффициент разложения фосфатного сырья достигает 93,75-98,57%.

При этом скорость фильтрации по жидкой и твердой фазам составляет 385,63-447,76 и 211,75-241,01 кг/м^2·ч соответственно.

Таблица 1.

Влияние нормы фосфорной кислоты концентрации 40,76% P_2O_5 на коэффициент разложения фосфатного сырья и скорость фильтрации

Норма ЭФК от стехиометрии, %	Сухой осадок, %		Коэффициент разложения, %	Скорость фильтрации, кг/м^2·ч, по жидкой фазе	Скорость фильтрации, кг/м^2·ч, по твердой фазе
Н	$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5вод.}$	$K_р$	$G_{ж.ф.}$	$G_{т.ф.}$
400	9,57	8,67	93,75	385,63	241,01
450	4,26	3,74	97,67	434,40	210,84
500	4,64	4,30	98,57	447,76	211,75

Далее нами были определены составные компоненты кальцийфосфатной пульпы – недоразложенного фосфатного осадка, кислого МКФ и маточного раствора. Условия опыта аналогичны предыдущим, однако после фильтрации фосфорнокислотной суспензии отмывка недоразложенного фосфатного осадка не осуществлялась. Охлаждение фильтрата и кристаллизацию МКФ проводили при 40°С в течение

2 часов. Процесс кристаллизации был проведен самопроизвольно (без перемешивания) изогидрическим методом [10]. Во всех изученных нормах наблюдалось осаждение достаточного количества МКФ. Анализ недоразложенного фосфатного осадка, кислого МКФ и маточного раствора на содержание различных компонентов проводили согласно [11]. Результаты приведены в таблице 2.

Результаты анализа не отмытого недоразложенного фосфатного осадка показывают, что при нормах 400; 450 и 500% от стехиометрии содержание общей формы P_2O_5 составляет 34,02; 32,50 и 31,69% соответственно. Содержание водной и свободной форм P_2O_5 составляет 32,77; 30,65; 30,20 и 20,78; 20,45; 22,77% соответственно для изученных норм. При этом содержание SO_3; CaO; MgO; Fe_2O_3 и Al_2O_3 в нем меняется от 9,74 до 11,68%; от 10,99 до 12,25%; от 0,45 до 0,76%; от 0,78 до 1,02% и от 0,49 до 0,75% соответственно.

Таблица 2.

Показатели фосфатных составляющих, полупродуктов фосфорнокислотного разложения минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов

Наименование фосфатных составляющих	Химический состав, %							
	$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5водн.}$	$P_2O_{5своб.}$	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
Норма от стехиометрии - 400%								
Недоразложенный фосфатный осадок	34,02	32,77	20,78	10,99	0,74	1,02	0,49	9,74
Монокальций-фосфат	41,78	41,17	24,81	4,62	1,0	0,82	1,11	-
Маточный раствор	40,69	-	-	2,10	0,77	0,96	1,35	-
Норма от стехиометрии - 450%								
Недоразложенный фосфатный осадок	32,50	30,65	20,45	12,25	0,76	0,78	0,75	11,68
Монокальций-фосфат	42,71	41,15	27,15	4,33	0,72	0,96	0,90	-
Маточный раствор	40,74	-	-	1,65	1,06	1,03	1,17	-
Норма от стехиометрии - 500%								
Недоразложенный фосфатный осадок	31,69	30,20	22,77	11,77	0,45	0,81	0,71	11,48
Монокальций-фосфат	42,85	42,38	28,24	4,06	1,16	0,95	0,91	-
Маточный раствор	42,40	-	-	1,62	0,86	1,01	1,17	-

В зависимости от нормы фосфорной кислоты содержание общей формы P_2O_5 и CaO в маточных растворах колеблется в пределах 40,69-42,40% и 1,62-2,10% соответственно.

Как следует из данных таблицы 2, кислый монокальцийфосфат является полупродуктом для получения двойного суперфосфата, и он содержит значительное количество питательного компонента (41,78-42,85% P_2O_5) при весьма высокой свободной кислотности (24,81-28,24% $P_2O_{5своб.}$).

Опираясь на данные таблицы 2 была рассчитана степень распределения компонентов по фазам (таблица 3). Установлено, что с увеличением нормы от 400 до 500% от всей массы введенных в процесс разложения компонентов, в неотмытом недоразложенном фосфатном осадке остается от 26,51 до 33,94% P_2O_5; от 64,63 до 66,45% CaO; от 17,58 до 34,04% MgO; от 28,71 до 42,31% Fe_2O_3; от 20,19 до 26,47% Al_2O_3; тогда как в маточный раствор переходит от 25,02 до 35,47% P_2O_5; от 7,72 до 9,18% CaO; от 21,28 до 36,95% MgO; от 24,04 до 35,64% Fe_2O_3 и от 34,62 до 41,58% Al_2O_3; остальное количество этих компонентов переходит в товарный МКФ. Все количество SO_4^{-2} иона практически находится в недоразложенном фосфатном осадке в виде гипса.

Таблица 3.

Степень распределения компонентов

Наименование фосфатных составляющих	Химический состав компонентов, %					
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
Норма от стехиометрии - 400%						
Недоразложенный фосфатный осадок	33,94	65,24	34,04	42,31	20,19	99,69
Монокальций-фосфат	41,03	27,03	44,68	33,65	45,19	-
Маточный раствор	25,02	7,72	21,28	24,04	34,62	-
Норма от стехиометрии - 450%						
Недоразложенный фосфатный осадок	26,84	64,63	29,35	27,45	26,47	99,35
Монокальций-фосфат	42,73	27,63	33,70	40,19	37,25	-
Маточный раствор	30,42	7,73	36,95	32,35	36,27	-
Норма от стехиометрии - 500%						
Недоразложенный фосфатный осадок	26,51	66,45	17,58	28,71	24,75	99,01
Монокальций-фосфат	38,02	24,37	48,35	35,64	33,66	-
Маточный раствор	35,47	9,18	34,07	35,64	41,58	-

На наш взгляд, наиболее оптимальной является норма 450%, при которой выделяется кислый МКФ с содержанием 27,15% $P_2O_{5своб.}$, Он был нейтрализован природным мелом ($CaCO_3$). Химический и дисперсный состав, которого приведен в таблице 4.

Таблица 4.

Химический и дисперсный состав природного мела

Химический состав		**Дисперсный состав**	
Компоненты	%	Размер частиц, мм	%
CaO	55,65	-0,315	1,714
MgO	1,62	-0,315+0,25	4,514
Fe_2O_3	0,24	-0,25+0,16	1,914
Al_2O_3	0,30	-0,16+0,1	1,920
SO_3	0,86	-0,1+0,063	21,914
CO_2	41,44	-0,063+0,05	64,014
н.о.	0,89	+0,05	4,014

Норму природного мела брали в зависимости от содержания свободной формы P_2O_5 в МКФ от 70 до 100%.

Кислый МКФ нейтрализовали природным мелом при температуре 80 °С в течение 20 мин. В ходе эксперимента, полученную шихту увлажняли водой до определенной влажности, а затем без затруднений гранулировали и высушивали в лабораторной фарфоровой чашке при 90 °С. После сушки гранулы удобрений имели округлую форму. При проведении нейтрализации наблюдалось разложение карбоната кальция с выделением CO_2, при этом из-за большой плотности густой пульпы образующаяся в процессе пена быстро разрушалась. Высушенные продукты анализировались на содержание различных форм фосфора, азота и кальция по методикам [11].

Усвояемую форму P_2O_5 определяли по растворимости как в лимонной кислоте, так и в растворе трилона Б, усвояемую форму CaO – только по лимонной кислоте, pH продукта определяли по 10 %-ной водной суспензии после её часового взбалтывания. Результаты указаны в таблице 5.

Таблица 5.

Химический состав концентрированных фосфорсодержащих удобрений, полученных фосфорнокислотным разложением минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов при 450% норме

Норма $CaCO_3$ на нейтрализацию P_2O_5 своб. в МКФ, %	**pH 10%-ного р-ра**	**Химический состав, масс. %**							$\frac{P_2O_{5усв}}{P_2O_{5общ}}$, **в 2%-лим. к-те, %**	$\frac{P_2O_{5усв}}{P_2O_{5общ}}$, **по 0,2М трил.Б, %**	$\frac{P_2O_{5вод}}{P_2O_{5общ}}$, **%**	$\frac{CaO_{усв}}{CaO_{общ}}$, **в 2%-лим. к-те, %**	$\frac{CaO_{вод}}{CaO_{общ}}$, **%**
		$P_2O_{5общ}$.	**$P_2O_{5усв}$ в 2 % лим. к-те**	**$P_2O_{5усв}$ по 0,2М трил. Б**	**$P_2O_{5вод}$.**	**$CaO_{общ}$.**	**$CaO_{усв.}$**	**$Ca-O_{вод.}$**					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Нейтрализация кислого МКФ с природным мелом													
100	2,70	53,57	53,18	52,77	47,93	18,87	18,79	16,04	99,25	98,51	89,47	99,57	84,99
90	2,87	52,84	52,34	51,90	46,97	20,05	19,87	17,01	99,05	98,22	88,90	99,08	84,85
80	3,04	52,24	51,64	51,22	46,19	21,67	21,36	18,32	98,85	98,05	88,41	98,57	84,52
70	3,16	51,79	51,02	50,69	45,59	23,79	23,39	19,96	98,52	97,89	88,02	98,34	83,91

Продукты, полученные с использованием природного мела в качестве нейтрализующей добавки, имеют состав (масс. %): 51,79-53,57 $P_2O_{5общ.}$; 51,02-53,18 $P_2O_{5усв.}$ по лимонной кислоте; 50,69-52,77 $P_2O_{5усв.}$ по трилону Б; 45,59-47,93 $P_2O_{5водн.}$; $P_2O_{5усв.}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5общ.}$ = 98,52-99,25; $P_2O_{5усв.}$ по трилону Б : $P_2O_{5общ.}$ = 97,89-98,51; $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 88,02-89,47. Заключительной стадией исследований явилось определение статической прочности гранул продуктов на приборе МИП-10-1 [7]. Указанные в таблице 6 результаты свидетельствуют о показателях достаточной прочности гранул продукта, соответствующие пределу 2,14-4,21 МПа. По составу

и свойствам полученные односторонние фосфорные удобрения соответствуют требованиям ГОСТа на двойной гранулированный суперфосфат марки А [6]

Таблица 6.

Статическая прочность продуктов

Норма $CaCO_3$ на нейтрализацию $P_2O_{5\ своб.}$ в МКФ, %	**$P_2O_{5общ.}$, %**	**$CaO_{общ.}$, %**	**Прочность гранул с размерами частиц 2-3 мм**		
			кг/гранул	**кгс/см^2**	**МПа**
Нейтрализация кислого МКФ природным мелом					
100	53,57	18,87	2,13	42,45	4,21
90	52,84	20,05	1,64	32,95	3,25
80	52,24	21,67	1,43	28,55	2,82
70	51,79	23,79	1,08	21,7	2,14

Таким образом, данные лабораторных исследований указывают на принципиальную возможность организации получения концентрированного одностороннего фосфорного удобрения. Установлена зависимость увеличения коэффициента разложения забалансовой руды с повышением нормы ЭФК от 450 до 500 % от стехиометрии на образование МКФ. Изучено влияние количества нейтрализующей добавки (природного мела) от 70 до 100% на $P_2O_{5\ своб.}$ в кислом МКФ и получен продукт- двойной суперфосфат с хорошим составом и свойствами, а также приемлемыми технико-экономическими показателями.

Список литературы:

1. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Нетрадиционный способ переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в стандартные удобрения. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2014. - т. 91. № 8. – С. 377-387.
2. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Циркуляционный способ получения двойного суперфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов.//Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2013. - т. 90. № 8. – С. 375-381.
3. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М. Исследование процесса получения двойного суперфосфата из низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов.//Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2014. - т. 91. № 7. – С. 323-332.
4. Аскаров М.А., Хамидов Л.А., Ахтамов Ф.Э., Рахимов С.Н. Основные методы и проблемы переработки фосфоритовых руд // Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2005. - №4. - С. 49-52.
5. Ахметова С.О. Разработка технологии двойного суперфосфата из Чилисайских фосфоритов: Автореф. дисс. …канд.техн.наук. - Шымкент, 1994.-18 с.
6. ГОСТ 16306-75. Суперфосфат двойной гранулированный. -М.:
7. ГОСТ 21560.2 – 82. Удобрения минеральные. Методы испытания. -М.: Госстандарт, 1982, 30 с.
8. Двойной суперфосфат. Технология и применение / Шапкин М.А., Завертяева Т.И., Зинюк Р.Ю., Гуллер Б.Д. - Л.: Химия, 1987 – 216 с.
9. Зинюк Р.Ю., Фомичева Т.И., Шапкин М.А., Позин М.Е. Исследование в области циркуляционного способа производства двойного суперфосфата // Журнал прикладной химии. – 1979.-Т.52.- №7.-С.1445-1450.
10. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности.-М.: Химия, 1968.-304 с.
11. 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.
12. Мырзахметова Б.Б. Разработка технологии производства комплексного органоминерального удобрения на основе гуматов местного происхождения. Диссер. канд.техн.наук. - Шымкент, 2012,-145 с.
13. Практические рекомендации по сельскому хозяйству: земля, вода, удобрения. – Ташкент, 1996. - 108 с.
14. Федянин С.Н. Управление качеством фосфоритов в потоке добычи // Труды Респ. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов». – Ташкент, 2006. – С. 17-20.
15. Шеметов П.А. Фосфоритовое производство Навоийского горно-металлургического комбината и перспективы его развития // Труды Респ. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов». – Ташкент, 2006. - С. 7-12.

16. Asri S. E., Laghzizil A., Alaoui A., Saoiabi A., M'Hamdi R., Abbassi K. E, Hakam A. Structure and thermal behaviors of Moroccan phosphate rock (Bengurir) // Journal of thermal analysis and calorimetry. – Budapest, 2009. – vol. 95, N 1. – pp. 15-19.
17. Tonsuaadu K., Veyderma M., Koel M., Nathan Y. Thermal analysis of Israeli phosphorites // Proceedings of the Estonian Academy of sciences – Chemistry. – Tallin, 2000. – vol. 49, N 1. – pp. 44-52.
18. Mokhtar E., Ouardi E. Effect of temperature and residence time of calcination phosphate on the chemical reactivity: Application to the case of Bouchane phosphate (Morocco) // International Journal of Innovation and Applied Studies. - Rabat-Chellah (Morocco), 2013. – vol. 4, N 1. – pp. 387-407.
19. Knubovets R., Nathan Y., Shoval S., Rabinowitz I. Thermal transformations in phosphorites // Journal of thermal analysis and calorimetry. – Budapest, 1997. - vol. 50. - pp. 35-42.