## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО СУПЕРФОСФАТА В АНГИДРИТНОМ РЕЖИМЕ

### Эшбуриев Турсунали Насруллаевич

старший преподаватель., Ташкентский химико-технологический институт, Республика

Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: <u>tursunalihim@mail.ru</u>

### Жалилов Абдухалил

кан.тех.наук, доцент., Ташкентский химико-технологический институт, Республика

Узбекистан, г. Ташкент

## E-mail: anortit1947@mail.ru

Мамажонов Махамададил Мамажанович кан.тех.наук, доцент., Ташкентский химико-технологический институт, Республика

Узбекистан,г.Ташкент E-mail: muhamadadil@mail.ru

### Отабоев Хусан Абдусобирович

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

Узбекистан, г. Ташкент

### https://doi.org/10.5281/zenodo.13763586

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований по разработке технологии получения гранулированного суперфосфата путём двухстадийного разложения низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной серной кислотой в ангидритном режиме. Показана зависимость коэффициента разложения различных фосфоритов от продолжительности их обработки серной кислотой.

**Ключевые слова:** фосфоритная мука, мытый сушёный концентрат, мытый обожжённый концентрат, серная кислота, фосфорная кислота, сульфат кальция, ангидритный режим.

## DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING GRANULATED SUPERPHOSPHATE IN ANHYDRITE MODE

**Abstract.** The paper presents the results of research on the development of technology for obtaining granular superphosphate by two-stage decomposition of low-grade phosphorites of the Central Kyzyl Kum with concentrated sulfuric acid in anhydrite mode. The dependence of the decomposition coefficient of various phosphorites on the duration of their treatment with sulfuric acid is shown.

**Keywords:** Phosphate rock, washed dried concentrate, washed calcined concentrate, sulfuric acid, phosphoric acid, calcium sulfate, anhydrite mode.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Фосфорные удобрения, содержащие около 20% фосфорного ангидрида, являются одним из основных минеральных препаратов, используемых для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Минеральная подкормка такими удобрениями считается наиболее эффективной для самых различных видов почв, которые испытывают недостаток в данном элементе. Следует подчеркнуть, что удобрения типа суперфосфата необходимо вносить в качестве подкормки в период роста и развития растений в условиях высокого содержания влаги в почве.

Часто садоводами используется двойной суперфосфат, в котором концентрация полезных элементов немного выше, в его составе отсутствует сульфат кальция, в связи чем его применение является более экономичным.

К ещё одному виду подобной минеральной подкормки относится фосфоритная мука, которую используют на кислых почвах для злаковых, плодовых и овощных культур. Фосфоритная мука повышает иммунитет растений, благодаря чему культуры реже поражаются вредителями и различными заболеваниями.

При освоении месторождений фосфоритных руд, бедных фосфором, необходимо создание таких технологий их обогащения, которые учитывали бы все требования производства минеральных удобрений к фосфорсодержащему сырью в процессе его переработки на кондиционную фосфорную кислоту и водорастворимые концентрированные минеральные удобрения. В этом аспекте важное значение имеет разработка интенсивной технологии получения гранулированного суперфосфата путём двухстадийного разложения низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной серной кислотой в ангидритном режиме [1-3].

Известно, что фосфоритное сырье, поставляемое заводам, производящим фосфорсодержащие удобрения, кроме фосфоритовой муки, включает также мытый сушёный концентрат и мытый обожжённый концентрат.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве фосфатного сырья использована фосфоритная мука, мытый сушёный концентрат и мытый обожжённый концентрат, производимые на Кызылкумском фосфоритном комплексе в соответствии с требованиями DSt 2825:2014.

Для разложения фосфатного сырья применяли концентрированную серную кислоту производства АО "Аммофос-Максам" различных концентраций (70, 80, 90, 93 и 94,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Химический состав использованных фосфоритов показал, что все они характеризуются высоким содержанием  $P_2O_5$  и низким содержанием хлора (табл. 1).

Фосфатное	Содержание компонентов, вес. %									
сырьё	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$CO_2$	SiO <sub>2</sub>	$SO_3$	F	H <sub>2</sub> O
ΦМ	17,54	47,75	1,79	0,95	0,73	16,5	1,24	4,06	1,7	4,03
МСК	25,75	52,07	0,30	1,02	0,31	10,97	1,78	1,48	2,76	1,23
МОК	25,77	52,70	1,20	1,15	0,63	3,60	2,39	2,67	2,58	4,49

Таблица 1. Химический состав фосфоритов Центральных Кызылкумов

Эксперименты по разложению  $\Phi$ M, МСК и МОК проводили в термостатированном реакторе, снабжённом лопастной мешалкой при  $122^{0}$ C (необходимую температуру для ангидритного режима поддерживали за счёт выделяющейся теплоты реакции) [4].

Процесс разложения различных фосфоритов концентрированной серной кислотой по двухстадийной схеме: в 1 стадии 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.

Во 2 стадии полученная на первой стадии кислая реакционная масса, содержащая концентрированную  $H_3PO_4$  (45-50%  $P_2O_5$ ) и ангидрит, обрабатывается оставшейся частью

(20-30%) фосфорита, в результате чего происходит процесс нейтрализации фосфорной кислоты на монокальцийфосфат.

Продолжительность первой стадии сернокислотного разложения при температуре  $120-130^{\circ}$ С составляет 15-20 мин. Процессы нейтрализации концентрированной  $H_{3}PO_{4}$  в реакционной смеси и гранулирование продукта окатыванием совмещены в одном аппарате, их продолжительность составляет 25-30 мин, при этом, благодаря экзотермической реакции, исключается стадия сушки продукта [5].

Особенностью предлагаемого способа получения гранулированного суперфосфата из карбонатных фосфоритов по сравнению с классической является то, что технологический процесс не включает камерное вызревание и складское дозревание.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены ориентировочные расчёты нормы серной кислоты на  $\Phi$ M, MCK и MOK с учётом примесных минералов, необходимых для получения  $H_3PO_4$  в ангидритном режиме.

Основу процесса образования фосфорной кислоты составляет реакция взаимодействия различных фосфоритов с серной кислой:

$$Ca_{5}(PO_{4})_{3}F+5H_{2}SO_{4}+2,5H_{2}O=3H_{3}PO_{4}+5CaSO_{4}\cdot0,5H_{2}O+HF\\ Ca_{5}(PO_{4})_{3}F+7H_{3}PO_{4}+5H_{2}O=5Ca(H_{2}PO_{4})_{2}\cdot H_{2}O+HF\\ 2Ca_{5}(PO_{4})_{3}F+7H_{2}SO_{4}+3H_{2}O=3Ca(H_{2}PO_{4})_{2}\cdot H_{2}O+7CaSO_{4}+2HF\\$$

Для выяснения механизма разложения фосфатного сырья по двухстадийному способу вначале изучена кинетика разложения фосфатного сырья 93%-ной серной кислотой при её норме 100% от стехиометрии. Продолжительность процесса контактирования компонентов составляла 10, 20, 40 и 60 мин.

Исследованиями показано, что при увеличении продолжительности взаимодействия  $\Phi M$  с серной кислотой от 10 до 60 мин. повышается коэффициент разложения фосфатного сырья, то есть относительное содержание водорастворимой формы  $P_2O_5$  по отношению к общей его форме возрастает от 90,22 до 92,32%. В реакционной массе одновременно повышается общее содержание  $P_2O_5$  от 9,71 до 9,90%, а свободная кислотность (сумма серной и фосфорной кислот), наоборот, понижается от 16,30 до 15,39% (табл.2).

Таблица 2. Коэффициент разложения различных фосфоритов 93 %-ной серной кислотой в зависимости от времени взаимодействия

Норма		Время,	Сод	Р <sub>2</sub> О <sub>5вод.</sub> /				
Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	Температура,°С		Р <sub>2</sub> О <sub>5общ</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5вод.</sub>	*свободная кислотность	Р <sub>2</sub> О <sub>5общ.</sub> ·100, %		
фосфоритная мука								
100	122	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		
мытый сушёный концентрат								
100		10	13,71	12,57	20,70	91,68		
	130	20	13,79	12,72	20,29	92,24		
		40	13,94	12,91	20,08	92,61		
		60	14,11	13,08	19,77	92,70		
мытый обожжённый концентрат								
		10	13,62	12,68	19,41	93,09		

		20	13,72	12,81	19,03	93,37
100	175	40	13,82	13,07	18,72	94,57
		60	13,91	13,24	18,51	95,18

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

Обнаружено, что при разложении МСК температура реакционной массы повышается в среднем до 130°C, а для МОК – до 175°C.

Содержание общей и свободной форм  $P_2O_5$  в продуктах разложения МСК и МОК значительно выше, чем при разложении ФМ. Кроме того, в продуктах разложения отмечается повышение относительного содержания водной формы  $P_2O_5$  к общей его форме.

С увеличением продолжительности процесса разложения с 10 до 60 мин. содержание общей формы практически не изменяется и составляет 13,71-14,11% при использовании МСК и 13,62-13,91% при использовании МОК. Содержание водной формы  $P_2O_5$  при этом варьируется в пределах 12,57-13,08% для МСК и 12,68-для 13,24% для МОК. Относительное содержание водорастворимой формы соответственно составляет 91,68-92,70% и 93,08-95,18%. Свободная кислотность продуктов в пределах 19,77-20,70% при разложении МСК и 18,51-19,41% при разложении МОК.

Из полученных данных видно, что для разложения МСК и МОК серной кислотой достаточно 20 мин, при этом соотношение  $P_2O_5$ водн.: $P_2O_5$ усв.=92,24% для МСК и 93,97% МОК. Это время намного меньше, чем при получении простого суперфосфата по камерной схеме (1,5 часа), а степень разложения фосфатного сырья достаточна для нейтрализации остаточной кислоты.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основании полученных результатов сделан вывод, что с технологической точки зрения, оптимальная продолжительность процесса разложения фосфатного сырья составляет 20-30 мин. Дальнейшее увеличение времени не приводит к существенному повышению  $K_{\text{разл.}}$ , а при меньшей продолжительности обработки не происходит достаточное образование тиксотропной массы, необходимой для дальнейшей обработки реакционной смеси.

### 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.