



ОБЕСФТОРИВАНИЕ ЭФК ИЗ ФОСФОРИТОВ КЫЗЫЛКУМ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Шамшидинов Исраилжон Тургунович¹

доктор технический наук, профессор

E-mail: israiljon2010@mail.ru

Тел: +998981501661

Арисланов Акмалжон Сайиббаевич²

PhD, доцент,

E-mail: arislanov2019@gmail.com

Тел: +998941591060

Исомиддинов Ойбек Нажмиддин угли³

студент 2-курса,

E-mail: oisomiddinov800@gmail.com

Тел: +998941722040

¹Наманганский инженерно-строительный институт.

²Наманганский инженерно-технологический институт.

³Наманганский инженерно-технологический институт.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7080773>

Аннотация: В работе установлено, что, из-за ничтожного содержания оксида кремний в обогащенном фосфорите Кызылкум фтор осаждается в виде фторида кальция. Для достижения полностью осаждения в твёрдую фазу использован карбонат кальция и установлен, что введение в экстрактор для связывания фтора на CaF_2 от стехиометрии 100-120% (от веса фосфорита 7-9%) степень осаждения фтора составляет 85-90% и получают ЭФК, содержащая около 0,5% фтора.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота (ЭФК); реактор; фтор; карбонат кальция; фторид кальция; фосфорит; обесфторивание; фосфогипс.

В мире с сокращением пригодных для земледелия почв и ростом населения планеты обеспечение продовольственной продукцией является первостепенной задачей. В связи с этим обеспечение агропромышленного комплекса минеральными удобрениями, средствами защиты растений, стимуляторами роста и развития растений являются основным направлением повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Правильное применение минеральных удобрений дает до 50% прибавки урожая. Поэтому обеспечение сельскохозяйственного производства необходимыми удобрениями является приоритетной задачей.

После провозглашения независимости Республики в результате реализации конкретных широкомасштабных мер были достигнуты высокие результаты научных исследований по развитию технологии производства минеральных удобрений и обеспечению сельского хозяйства азотными, фосфорными и калийными удобрениями. В этой связи следует особо отметить исследования по расширению ассортимента концентрированных фосфорсодержащих удобрений на основе местного сырья, необходимых для внесения под зябь. Исходя из стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, направленной на подъем промышленности на качественно новый уровень, дальнейшую интенсификацию производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий особое значение приобретает дальнейшее увеличение мощности по добыче и обогащению фосфоритов

Центральных Кызылкумов, ее переработки на концентрированные фосфорные и сложные удобрения, обеспечение потребности Республики в фосфорсодержащих удобрениях.

На сегодняшний день в мире особое внимание уделяется разработкам технологии концентрированных фосфорных удобрений с вовлечением в производство низкосортных и высокомагниевого фосфоритов в связи с истощением богатых месторождений фосфатного сырья. В этом аспекте важной задачей является разработка технологии двойного суперфосфата с использованием экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из магнийсодержащих, низкосортных фосфоритов. При разработке технологии концентрированных фосфорных удобрений необходимо обосновать ряд существующих научных решений, в том числе по следующим направлениям: разработка эффективного метода получения концентрированных и активированных растворов фосфорной кислоты с приемлемыми свойствами; определение оптимальных технологических параметров разложения фосфоритов упаренными, в присутствии нитрата аммония до концентрации 35-40% P_2O_5 , магнийсодержащими растворами фосфорной кислоты; разработка технологии получения очищенной от сульфатов и фтора ЭФК и аммофоса высшего сорта на ее основе из низкосортных фосфоритов.

Эффективное использование сырьевых ресурсов, утилизация отходов производства и вредных для растений и живого организма веществ является общенародной задачей.

По данным ООН известно, что численность людей на земном шаре возрасла с 3,7 млрд. в 1970 году до 7,8 млрд. человек в 2020 году и в 2075 году превысит 15 млрд. Наибольший рост при этом будет приходиться на Азию.

В связи с ростом населения особенно остро стоит проблема продовольствия и развития технических сельскохозяйственных культур.

Решение таких проблем невозможно представить в отрыве от расширения сырьевой базы для производства высококачественных минеральных удобрений, интенсификации их технологии. Производство фосфорных удобрений в 2000 году увеличилось до 300 млн. тонн в натуре.

Мировое потребление туков по оценке ФАО (ЮНИДО) достигло в 1980 году 111,7 млн. т и в 2000 году до 307,2 млн. т питательных веществ. Потребление туков на душу населения в развивающихся странах возросло с 7 до 23 кг питательных веществ, а в промышленно развитых странах - с 55 до 145 кг.

В ряде Европейских стран интенсивность применения минеральных удобрений на 1 га обрабатываемой посевной площади достигает 260-750 кг NPK, что обеспечивает высокие урожаи сельхозкультур. При этом растут требования к качеству выпускаемых удобрений, повышению концентрации питательных веществ, улучшению физико-химических, физико-механических и агрохимических свойств, а также к охране окружающей среды и ресурсосбережению.

Около полвека в качестве концентрированного удобрения в Центральной Азии используется аммофос как для самостоятельного внесения в почву, так и для получения сложных NPK - удобрений на его основе. Увеличение выпуска этого высококонцентрированного удобрения имеет большое народнохозяйственное значение, в виду его существенных агрохимических, экономических преимуществ перед многими другими видами удобрений, особенно, в отношении

транспортирования готового продукта на далекие расстояния. Однако необходимо учитывать тот факт, что 75-80% себестоимости продукта составляют затраты на сырье (фосфорит, серная кислота и аммиак), аммофос содержит в своем составе значительное количество растворимого в почве (1 т аммофос содержит 40-50 кг) фтора, загрязняющего биосферу. Так содержание 30-50 мг фтора в 1 кг кормов вызывает тяжелое заболевание (оказывает отрицательное воздействие на фосфорно-кальциевый обмен, работу печени, почек, сердца и нервной системы) у животных и человека, а если его больше 300 мг, то наступит гибель [1-4]. В составе удобрений фтор попадает в почвы и воды, с чем связано развитие флюорозы – крапчатость, т.е. разрушение зубов. Аналогичное заболевание встречается в районах развития фосфоритовых пород. Например, в США флюороз распространен в Техасе, существует даже особый термин "техасские зубы", на Хибинах и Казахстане, а также на Камчатке, где происходят вулканические извержения (дымы содержат фтористый водород). Флюорозом болеют и домашние животные, у которых от избытка фтора развиваются изменения в костях, копытах, рогах, снижается продуктивность. Однако известны растения, сильно концентрирующие фтор и растущие на породах, богатых этим элементом. Такая трава, например, встречается в Камеруне, трех-четыре ее листьев достаточно для гибели быка. Кроме того, фтор входит в состав скелета, его недостаток в питьевой воде приводит к развитию кариеса. Оптимальное его содержание в воде г/л. При меньшем содержании его проводят фторирование питьевой воды.

В районах сухого климата содержание фтора в водах выше, кариес там встречается реже. В ландшафтах, оптимально обеспеченных фтором, костный туберкулез протекает легче, полиомелит и трахома встречаются реже.

Кроме того, многолетнее использование аммофоса, почти не содержащего соединения кальция (3-5%) приводит к обеднению почв кальцием, который непрерывно уносится растениями и вымывается. При этом почва теряет так много элемента кальция, что его уже недостаточно для полной нейтрализации гумусовых и других кислот. В результате возникает кислая среда, разрушается и вымывается гумус, начинается оподзоливание почв. Требовательные к кальцию растения не могут здесь существовать, они вытесняются типичными растениями "кислой" тайги. Для многих районов влажного климата характерен дефицит кальция, где домашние животные малорослые, у них слабый скелет, молочность коров падает, болеют рахитом, скорлупа яиц тоньше и т.д., так как фосфаты кальция являются основными компонентами в формировании скелета живых организмов. При недостатке этих соединений ожидается даже уродование потомств. Богатые кальцием почвы имеют нейтральную или слабощелочную реакцию, не оподзолены, очень плодородны. Кальций нейтрализует кислотность, закрепляет органического вещества гумуса почв – продуктов разложения растительных остатков [5].

Вертикальных и симпозиальных ветв хлопчатника будут крепким, плотным и плодоносным.

Кальций особенно необходим для песчаных, супесчаных, кислых и засоленных почв (соляная корка содержит в основном хлоридов и сульфатов натрия).

Продуктивность почв связано и с широким применением минеральных удобрений – азотных, фосфорных, калийных и микроудобрений. Поэтому в последние годы в земледелии Центральной Азии возникла проблема (так как в Европе из апатита

производят высококонцентрированное кальций содержащее удобрение - двойной суперфосфат и успешно используют в сельском хозяйстве) - разработка технологии производства удобрений типа суперфосфата. Однако для получения двойного суперфосфата из магнийсодержащих фосфоритов (руд Каратау, запасы которых являются, вторым, после Хибинского апатита) путем фосфорнокислотного разложения вторичного фосфата. Экстракционная фосфорная кислота, полученная на основе этих руд, частично нейтрализована катионными примесями и считалось непригодной для такой цели. Кроме того качества фосфоритовых руд Каратау понижается и возникает необходимость вовлечение в сферу производства низкосортных фосфоритов, содержащие 23-24,5% P_2O_5 , 3-3,5% MgO , более 8% CO_2 , 20% нерастворимого остатка и др. Исследованием процесса сернокислотного разложения апатитового концентрата в присутствии соединений магния показано [6], что степень извлечения P_2O_5 в раствор и фильтрующие свойства осадка (фосфогипса) улучшается при содержании MgO 1-1,5 %. Известна флотационный способ обогащения магнийсодержащих руд, однако он мало эффективен, потери P_2O_5 доходят до 40 % ее содержания в руде.

Отсюда и возникает проблема прямой переработки высокомаг-незиальных фосфоритов на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) и получение на ее основе кальций содержащих фосфорных удобрений.

Некоторые ученые предлагают возвращаться к технологии производства простого суперфосфата. Однако простой суперфосфат содержит всего 14-16% P_2O_5 и значительного количества сульфата кальция. Во-первых это приводит к большим затратам для транспортирования, загрузочно-погрузочных работ, хранения и внесении удобрений. Во-вторых, геобиохимические процессы резко отличаются от химических процессов протекающих в колбе без участия микроорганизмов. Так например, сульфат кальция засолят почву и с помощью микроорганизмов взаимодействует с органическими веществами (при отсутствии кислорода в болотистой почве) образуя сероводород :

При этом микроорганизмы окисляют сахар до CO_2 и H_2O за счет кислорода, который они отняли у сульфатов. Выделившуюся при этом энергию они используют для жизнедеятельности. При наличии кислорода другие группы бактерий могут окислять сероводород до элементарной серы и серной кислоты. Таким образом, сульфат кальция, вводимый в составе удобрений может подкислять почву, кислота разрушает гуматов - стимуляторов роста и при спуске сточных вод в реки уничтожаются рыбы и др. гидрофлор и гидрофаун.

Из-за низкого содержания питательных компонентов в простом суперфосфате некоторые ученые [7], предлагали технологию производства аммофосфата. При этом часть фосфорита смешивают с ЭФК (21% P_2O_5) и производят аммонизацию (рН 3,5-4,0), гранулируют и сушат. Аммофосфат содержит около 40% P_2O_5 , однако более половины вводимого в ЭФК фосфорита не разлагается и безвозвратно теряется в неусвояемой форме. Кроме того, нами установлено, что повышение рН раствора выше 2,5 приводит к ретроградации усвояемых форм фосфатов. Для повышения степени разложения в процесс вводят серную кислоту, которая, разлагая фосфорит, образует сульфат кальция. При этом не установлены нормы серной кислоты, чтобы было оптимальным для конверсии сульфата кальция на сульфат аммония с образованием фосфата кальция. Как нами установлено, что оптимальным

содержанием сульфат аниона в свободном и связанном виде находится в интервале 4-6% в исходном ЭФК и во избежание протекания обратных процессов. pH раствора необходимо поддержать около 2,5.

Некоторые авторы [8] предлагают производства обогащенного (25-26% P2O5 или же 30-35% P2O5) суперфосфата, который так же содержит значительное количество сульфата кальция.

Сера также является питательным элементом и входит в состав белков. Однако велика роль азота и фосфора (а также калия) жизнедеятельности растений и животных.

Азот важнейший элемент жизни, т.е. является типичным биоэлементом: он входит в состав белков, участвует в процессах клеткообразования, в синтезе крахмала и целлюлозы и многочисленных органических соединений в организме растений. Его дефицит резко ослабляет биологический круговорот. "Белковое голодание" - самый страшный и опасный вид голода. Как только появляются растворимые соединения азота, они сразу захватываются растениями. Большая часть атомов азота "вращается" в биологическом круговороте. Микроорганизмы связывают атмосферный азот и образуют сложные белковые соединения, которые, минерализуясь, дают нитраты и аммиак, доступные растениям.

Целесообразно наличие фосфатов, сульфатов и нитратов аммония в составе удобрений. Еще более необходим организм фосфор, который входит в состав всех клеток. Скелет позвоночных животных в основном состоит из фосфатов кальция. Велика роль фосфора в развитии нервной системы. Участвует в образовании клеток и других органических соединений. Получение высоких урожаев невозможно без применения фосфорных удобрений.

Благоприятным в любых условиях являются фосфаты кальция, так как катионы и анионы этого соединения участвуют в важнейших процессах жизнедеятельности растений и животных, а также их можно внести в любую почву. Кроме того, алюминий и железо, содержащиеся в почве не могут ретроградировать усвояемого фосфора, так как ионный потенциал которых меньше чем у кальция.

С целью расширения сырьевой базы, интенсификации производства, повышении экологической чистоты и концентрации питательных компонентов в продукте и уменьшения расходов сырья и энергозатрат на единицы продукта, выбросов производства изучены физико-химические основы переработки высокомагнезиальных фосфоритов Каратау на ЭФК, на основании которых разработаны различные технологические процессы. Путем снижения магния в экстракционной суспензии с применением катионов, смешением фосфорита с апатитом, установлением оптимального режима по Ж:Т, температуры и времени, а также декарбонизации фосфорита найдены условия переработки высокомагнезиальных фосфатов на ЭФК. При этом получена обесфторенная ЭФК в процессе ее экстракции и разработаны способы дегидратации (упарки) и получены сложные фосфорные удобрения типа двойного суперфосфата на основе активированной, концентрированной (35-37% P2O5) ЭФК.

Кроме фосфора, фосфатные руды содержат большое количество минералов примесей. Так, фосфориты Каратау содержат наряду с фосфором (24-26% P2O5) от 0,5 до 5% MgO, 35-42% CaO, около 3% R2O3 от 2 до 3% F, 3-10% CO2, около 10-20% нерастворимого

остатка. При получении минеральных удобрений в процессе кислотной переработки фосфатов основная часть фтора, оставаясь в удобрениях, теряется безвозвратно. Алюминий и железо затрудняют переработку фосфатного сырья и являются балластом в удобрениях, снижая их качество.

В нами исследованном фосфорите Кызыл-кум содержание оксида кремния было незначительно. Так в процессе разложения могут образоваться незначительное количество кремнефтористоводородной кислоты и их соли. Фтор, после реакции, в основном находится в виде фтористого водорода и их солей. С целью осаждения фтора в виде соединения нерастворимого в экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК) - фторида кальция (введением CaCO_3 в экстрактор) проведены эксперименты по реакции:



Использовали фосфорит состава масс. %:

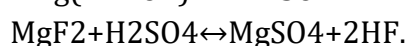
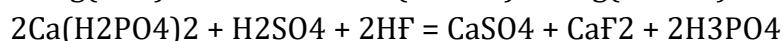
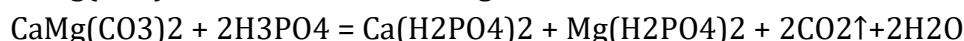
$\text{P}_2\text{O}_5 = 25,62$; $\text{CO}_2 = 12,84$; $\text{CaO} = 48,56$; $\text{MgO} = 1,87$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,35$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,42$; $\text{SO}_3 = 2,94$; $\text{F} = 2,78$; н.о. = 0,61 и $\text{H}_2\text{O} = 0,6$.

Процесс проводили в двухсекционной модельной установке непрерывного действия с незначительном вакуумом, при этом в первом реакторе температуру поддерживали $+85^\circ\text{C}$, а во втором реакторе $+80^\circ\text{C}$. Скорость вращения мешалки в первом реакторе составляло 120 об/мин, а во втором реакторе 80 об/мин. Стехиометрическое соотношение серной кислоты к фосфориту 102%, концентрация оборотного раствора фосфорной кислоты около 16% P_2O_5 . В начале использовали термическую фосфорную кислоту, а в установившемся режиме использовали фильтрат, полученный после фильтрации пульпы и отмывки фосфогипса. Время пребывания экстракционной пульпы в первом реакторе 1 час, а во втором 3 часа, так объем второго реактора в 3 раза больше чем первого и скорость вращения мешалки в 1,5 раза меньше чем в первом реакторе. Это обеспечит благоприятную условие процесса кристалло-образования. Объектами анализа были состав полученной ЭФК и распределения фтора по фазам.

Для осаждения фтора во второй реактор вводили карбонат кальция марки «х.ч.», содержащего 99,00% основного вещества. При этом коэффициенты разложения составляли 97,50-98,00%, отмывки 98,50-99,20%, а выхода 97,00-97,50%.

Из результатов видно, что без введения CaCO_3 в процессе степень перехода фтора в газовую фазу составляет 5,45% от общего количество в фосфорите, а в фосфогипс 40,5%, в ЭФК 54,05%.

На основании этого предполагаем, что в отсутствии (или в малом содержании) SiO_2 в фосфорите, в ЭФК фтор находится в виде HF и могут протекать следующие реакции:



Известно, что полуторные окислы образуют фосфаты. Кроме того, Al_2O_3 в фосфорнокислом растворе, содержащий фтористого водорода образует AlF_3 , который хорошо растворим в этой среде (растворимость в воде при $0^\circ\text{C} = 0,13$, при $75^\circ\text{C} = 0,89$ и растворим в HF).

На основании вышеизложенных стремились к частичному осаждению фторид-ионов в виде фторида кальция (CaF_2) в твёрдую фазу.

Поэтому в экстрактор вводили CaCO_3 от стехиометрии для связывания HF от 60 до 150% в расчёте на содержание фтора в фосфорите. При этом наблюдается переход фтора в твёрдую фазу при 60% от стехиометрии дополнительно 28,1%, всего 68,4%, а при 100% от стехиометрии дополнительно 42,0%, всего 82,5%. Повышение нормы до 120-150% от стехиометрии увеличивает степень перехода фтора в твёрдую фазу на 3,2-4,3%.

Таким образом, установлено возможность обесфторивания получаемых продуктов кислотной переработки обогащенных фосфоритов Кызыл-кума, в процессе получения ЭФК, с применением осадителя - карбоната кальция.

Список использованной литературы:

1. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Ташкент, 2017.
2. Шарипов, Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в гексафторосиликат натрия: Автореф. дисс. канд. наук. – Уфа: 2014
3. Рябов Д.В. Оптимизация стоматологической помощи школьникам с флюорозом зубов: Автореф. дисс. канд. медицинских наук. – Казань.: 2014
4. Шафикова Р.А., Юнусов М.И. Патолого-морфологические изменения органов у рогатого скота при отравлении соединениями фтора // Журн. Ученые записки Казахского ветеринарного института им.Н.Э.Баумана. 1967. – Т.98. – С.263-265
5. Перельман А.И. Атомы в природе. Геохимия ландшафта – М.: Изд. «Ленанд, Edifroial URSS», 2017.
6. Исаков П.А., Михайличенко А.И., Олифсон А.Л., Муллаходжаев Т.И. Экстракционная очистка технической фосфорной кислоты трибутилфосфатом на 14-ступенчатом противоточном каскаде смесительно-отстойного типа. Успехи в химии и химической технологии. Том XXIV. 2010. № 9 (114).
7. Хузиахметов Р. Х., Губайдуллина А. М., Бреус И. П. Технология фосфорных и комплексных удобрений из низкокачественных фосфоритов различных месторождений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-fosfornyh-i-kompleksnyh-udobreniy-iz-nizkokachestvennyh-fosforitov-razlichnyh-mestorozhdeniy> (дата обращения: 28.06.2020).
8. Хузиахметов Рифкат Хабибрахманович. Физико- химические основы переработки нетрадиционного агрорудного сырья на пролонгированные комплексные минеральные удобрения. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. – Казань.: 2017.
9. Гафуров К. Обесфторивание удобрения из фосфоритов Каратау. -Ташкент: Фан, 1992.
10. Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А.С. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты в процессе ее экстракции. «Вестник ФерПИ», Фергана, 2005 г., №1
11. Гафуров К., Арисланов А., Шамшидинов И. Снижение фтористых соединений в фосфогипсе // Научно-технический журнал ФерПИ. – Фергана, 2004. – № 3. – С. 63-66.

12.

Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А.С. Сернокислотная переработка высокомагнезиальных фосфатов и получение NPS-удобрений на их основе // Монография.– Наманган: Издательство «Истеъдод зиё пресс», 2020. – 136 с.

13. Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А.С. Сернокислотная переработка фосфоритов Каратау и сложных удобрений на их основе // Монография. Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. – 132 с.