

ПРОСТОЙ АММОНИЗИРОВАННЫЙ СУПЕРФОСФАТ НА ОСНОВЕ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ – МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ

Бадалова Ойдин Абдукахаровна

*младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Отабоев Хусан Абдусобирович

*младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jahon17gir@gmail.com*

Намазов Шафоат Саттарович

*д-р техн. наук, проф., акад., заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: igic@rambler.ru*

Сейтназаров Атаназар Рейнназарович

*д-р техн. наук, гл. н. с., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Ражабов Рузмат Ражабович

*канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: igic@rambler.ru*

SIMPLE AMMONIZED SUPERPHOSPHATE BASED ON OFF-BALANCED PHOSPHORITE ORE - MINERALIZED MASS

Oydin Badalova

*Junior scientific staff-researcher Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent*

Husan Otaboyev

*Junior scientific staff-researcher Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science
Uzbekistan, Tashkent*

Shafzat Namazov

*Head of laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science
Uzbekistan, Tashkent*

Atanazar Seytnazarov

*Main scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science
Uzbekistan, Tashkent*

Ruzmat Rajabov

*Senior scientific staff-researcher Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучен состав образцов простого суперфосфата, полученных на основе разложения минерализованной массы с неполной нормой (от 60 до 100% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата) серной кислоты 60 %-ной концентрации. Проведен процесс нейтрализации свободной кислотности суперфосфата аммиаком и проанализированы реакции, происходящие при аммонизации кислого суперфосфата. Найдена оптимальная

норма (80%) серной кислоты, при котором получается продукт с относительным содержанием водорастворимой формы P_2O_5 по отношению к общей форме P_2O_5 более 60%.

ABSTRACT

Studied the composition of samples of simple superphosphate obtained on the basis of decomposition of a mineralized mass with an incomplete norm (from 60 to 100% of the stoichiometry for the formation of monocalcium phosphate) of sulfuric acid of 60% concentration. The process of neutralization of the free acidity of superphosphate with ammonia carried out and analyzed reactions, occurring at ammonization of acidic superphosphate. Founded optimum norm (80%) of sulfuric acid, at which is got product with relative contents water-soluble forms P_2O_5 to the total form P_2O_5 more than 60%.

Ключевые слова: минерализованная масса, серная кислота, разложение, аммонизация, грануляция, состав.
Keywords: mineralized mass, sulfuric acid, decomposition, ammonation, granulation, composition.

Потребность сельского хозяйства Республики в фосфорсодержащих удобрениях составляет 525,2 тыс. т P_2O_5 в год, а химическая промышленность производит всего 130-150 тыс. т P_2O_5 , что связано с нехваткой фосфатного сырья.

Чтобы увеличить объем производства фосфорных удобрений с 2015г. в рамках реализации проекта «Расширение существующего производства по обогащению фосфоритного сырья» на базе Кызылкумского фосфоритового комплекса увеличена годовая мощность производства мытого обожженного фосфоконцентрата от 400 до 716 т. с содержанием не менее 26% P_2O_5 . Единственным потребителем мытого обожженного фосфоконцентрат является АО «Аммофос-Максам», выпуская аммофос (10% N, 46% P_2O_5) и Супрефос (8-15% N, 20-24% P_2O_5). Но, к сожалению, по новой схеме обогащения отсутствует попутное производство, как мытого сушеного концентрата, так и рядовой фосфоритовой муки. В сложившейся ситуации на сырьевом обеспечении производств нитрокальцийфосфатного удобрения (6% N и 16% P_2O_5) и простого аммонизированного суперфосфата (1,5% N и 13,5% P_2O_5) необходимо вовлечь в сельскохозяйственное производство забалансовые фосфоритные руды, являющимися отходом производства мытого обожженного фосфоконцентрата. Эти минерализованная масса (12-14% P_2O_5), шламовый фосфорит (10-12% P_2O_5) и пылевидная фракция (18-20% P_2O_5), которые образуются при сухой сортировке, промывке и обжиге соответственно. В настоящее время в отвалах накапливалась более 14 млн. т забалансовой руды. В условиях острейшего дефицита качественного сырья они могут служить большим резервом для производства минеральных удобрений.

В связи с этим разработка и реализация рационального и экономичного технического решения, обеспечивающего максимальную степень использования сырья, исключение отходов и снижение расходов минеральных кислот является особенно актуальной.

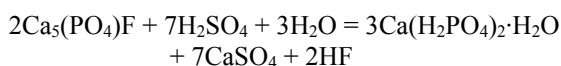
Одним из перспективных методов переработки таких фосфоритных отходов является переработка их на простой аммонизированный суперфосфат. Простой аммонизированный суперфосфат является хорошим фосфорсодержащим удобрением, пригодным для применения на любых типах почв и под все сельскохозяйственные культуры. Наличие в его составе

более 50% гипса делает его эффективным даже на засоленных почвах, так как гипс считается мелиорантом солончаков.

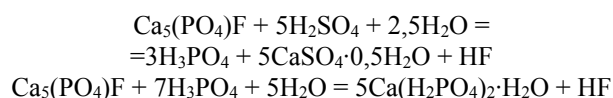
Освоенная до сегодняшнего дня технология производства простого аммонизированного суперфосфата на АО «Кукон суперфосфат заводи» включает в себя: разложение мытого сушеного фосфоконцентрата (18-19% P_2O_5) серной кислотой концентрацией 60% при её норме от стехиометрии 100% и при температуре 70-75°C; камерное вызревание суперфосфатной массы в течение 1-1,5 ч при температуре 115-120°C; складское дозревание в течение 6 суток при 3-х разовом перелопачивании; грануляцию и аммонизацию (влажность суперфосфата перед грануляцией 14-15 %); сушку и рассев продукта [4].

Мы же решили осуществить разложение минерализованной массы ($P_2O_{5\text{общ.}}$ 15,12%, $P_2O_{5\text{св.}}$ по трилону Б 1,59%, $P_2O_{5\text{св.}}$ по 2 %-ной лимонной кислоте 2,56%, CaO 41,57%, CO₂ 15,67%) пониженными нормами серной кислоты (от 60 до 100% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата), что позволяет значительно снизить себестоимость продукта и улучшить технико-экономические показатели процесса. К тому же при низкой норме серной кислоты (а следовательно, меньшей свободной кислоты и большем отношении Т : Ж) получаемый суперфосфат обладает значительно лучшими физическими свойствами. При этом несколько более низкое разложение фосфата и, как следствие, увеличенный расход фоссырья компенсируется экономией серной кислоты и нейтрализующих добавок. Пониженные нормы серной кислоты положительно сказываются и на состоянии аппаратуры. Кроме того, благодаря низкой свободной кислотности суперфосфата не требуется длительного складского дозревания: процесс можно осуществлять камерно-поточной схемой, имеющей огромное преимущество перед камерной [1].

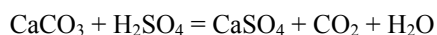
Порядок проведения процесса разложения и получения продукта был следующий: в стеклянный термостатированный стакан, в котором находилась навеска минерализованной массы, медленно заливалось подогретое до 50-60°C расчетное количество серной кислоты с концентрацией 60% при её нормах 60 до 100%. Смесь тщательно перемешивалась. При получении суперфосфата разложение фосфатного сырья - минерализованной массы идет согласно общему уравнению:



В действительности процесс разложения протекает в двух ступенях:



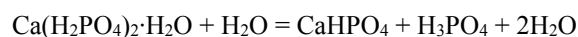
Одновременно с разложением фосфатного сырья происходит разложение и других минералов. Так, кальцит разлагается по реакции:



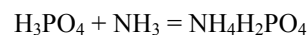
Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при пересыщении начинает кристаллизоваться. По мере кристаллизации сульфата кальция реакционная масса постепенно затвердевает. Продолжительность контактирования компонентов реакционной массы составляла 30 мин при 75°C. Затем полученную суперфосфатную массу выдерживали при комнатной температуре в течение одной сутки при 3-разовом перелопачивании. Гранулирование образцов влажных суперфосфатных масс осуществляли в процессе сушки методом интенсивного размешивания и окатывания. Следует отметить, что при пониженных нормах кислоты 60-75% получается не пульпа, а рассыпчатая порошкообразная масса, гранулирование которой практически невозможно. Поэтому для придания массе подвижности её дополнительно увлажняли до содержания в ней воды 20-22%. Полученную гранулированную массу вместе со стаканом помещали в сушильный шкаф, в котором её высушивали при 105-110°C до постоянного веса. Химический анализ продуктов на содержание различных форм P_2O_5 проводили по известным методикам [3]. Усвояемую форму P_2O_5 определяли по растворимости, как в лимонной кислоте, так и в растворе трилона Б. pH продукта определяли после часового взбалтывания его 10 %-ной водной суспензией. Прочность гранул определяли по [2]. Результаты приведены в таблице.

Данные показывают, что с повышением нормы серной кислоты в продуктах увеличивается содержание усвояемой и водной форм P_2O_5 , а содержание общей его формы снижается. С повышением нормы серной кислоты увеличивается степень разложения минерализованной массы. Однако повышение нормы серной кислоты приводит к увеличению содержания влаги и $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб.}}$ в продукте. Если при 60-75 %-ных нормах серной кислоты в кислом суперфосфате (со степенью разложения фоссырья 63,74-76,47% и влажностью продукта 3,18-7,87%), хотя отсутствует свободная P_2O_5 , но при норме кислоты 90-100% от стехиометрии при степени разложения фоссырья 87,7-88,7%, содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб.}}$ в продукте составляет 2,95-7,49%, а влажность продукта 12,41-16,02%. Такой продукт очень гигроскопичен, характеризу-

ется низкой прочностью гранул и сильно слеживается. Это объясняется тем, что давление пара над фосфорной кислотой значительно ниже, чем над насыщенным раствором монокальцийфосфата. Следует отметить, что поглощенная влага растворяет некоторое количество монокальцийфосфата, вызывая его разложение на дикальцийфосфат и фосфорную кислоту:



Выделение же дополнительного количества свободной фосфорной кислоты еще больше увеличивает гигроскопичность суперфосфата, что обладает плохими физическими свойствами, мажется и плохо рассеивается, в результате которого становится не пригодным для механизированного внесения в почву, к тому же вызывает коррозию механизмов и тары. Одним из способов улучшения качества кислого суперфосфата – это нейтрализация свободной H_3PO_4 с помощью аммиака. Нейтрализацию обычно совмещают с процессом гранулирования. Гранулированный аммонизированный суперфосфат не комкуется и не слеживается, обладает пониженной влажностью и повышенным содержанием P_2O_5 ; его можно вносить в почву с помощью рядовых сеялок, что приводит к более равномерному его распределению и лучшему использованию. Содержащийся в нем азот – это полезный питательный элемент. При нейтрализации газообразным аммиаком свободной P_2O_5 образуется моноаммонийфосфат:



Вследствие выделения теплоты нейтрализации температура повышается до 80-90°C и суперфосфат несколько подсушивается.

Для этого кислый суперфосфат после суточного складского дозревания нейтрализовали аммиачной водой (25% NH_3) до значения pH = 3,8 и высушивали при 70-75°C. Гранулирование образцов суперфосфатных масс осуществляли в процессе сушки методом окатывания.

Из нижних строк таблицы следует, что аммонизация кислой суперфосфатной массы и сушки приводит к увеличению общей формы P_2O_5 в продукте, но к уменьшению усвояемой формы P_2O_5 , и главное – к резкому понижению содержания водорастворимого монокальцийфосфата. Так, если при норме серной кислоты 100% до аммонизации относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 составляет 88,47%, то после аммонизации оно понижается до 73,48%. Уменьшение относительного содержания $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ объясняется тем, что в процессе аммонизации суперфосфатной массы происходит ретроградация P_2O_5 – водорастворимый монокальцийфосфат переходит в цитратнорастворимый дикальцийфосфат по реакции:

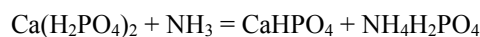
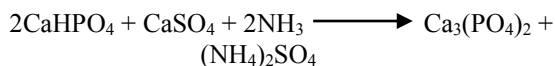


Таблица 1.

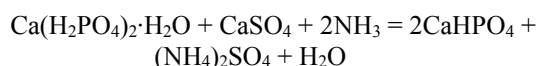
Состав простого суперфосфата и аммонизированного суперфосфата на основе разложения минерализованной массы при пониженной норме серной кислоты

Норма H ₂ SO ₄ от стехиометрии, %	Влажность массы, %	рН 10%-ной водной суспен- зии готового продукта	Химический состав продукта, вес. %									$\frac{P_2O_{5\text{ усв.}}}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$ в 2%-ной лим. к-те, %	$\frac{P_2O_{5\text{ усв.}}}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$ по 0,2М трил. Б,%	$\frac{P_2O_{5\text{ вод.}}}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$ %
			N _{общ.}	P ₂ O _{5общ.}	P ₂ O _{5своб.}	P ₂ O _{5усв.} в 2 %-ной лим. к-те	P ₂ O _{5усв.} по 0,2М трил.Б	P ₂ O _{5водн.}	CaO _{общ.}	SO ₃ общ.	SO ₃ водн.			
Простой суперфосфат с дозреванием в течение одних суток														
60	3,18	4,72	-	11,39	отс.	7,26	5,79	2,86	36,48	30,07	13,29	63,74	50,83	25,11
70	6,25	3,57	-	10,73	отс.	7,66	6,64	4,65	34,41	32,68	13,90	71,38	61,88	43,71
75	7,87	2,92	-	10,33	отс.	7,90	6,83	5,61	33,06	33,47	14,04	76,47	66,12	54,31
80	9,49	2,53	-	9,76	0,45	7,93	6,89	6,18	31,23	33,58	14,08	81,25	70,59	63,32
90	12,41	1,96	-	9,19	2,95	8,06	7,29	7,05	29,41	35,31	14,43	87,70	79,32	76,71
100	16,02	1,59	-	8,50	7,49	7,54	7,53	7,52	27,23	36,08	14,65	88,70	88,59	88,47
Простой аммонизированный суперфосфат														
80	2,89	2,56	0,10	10,84	отс.	8,06	7,21	6,17	34,71	37,33	21,19	74,35	66,51	56,92
90	1,98	2,46	0,59	10,55	отс.	8,61	8,04	6,65	33,81	40,59	16,61	81,61	76,21	63,03
100	1,88	2,58	1,74	10,03	отс.	8,76	8,35	7,37	32,13	42,59	15,60	87,34	83,25	73,48

Уменьшение усвояемых форм P_2O_5 при аммонизации объясняется дальнейшей ретроградацией P_2O_5 по реакции:



При нормах серной кислоты 80-100% в образцах аммонизированного суперфосфата содержание азота находится в пределах 0,10-1,74%. Так, в кислом суперфосфате содержание $SO_3_{\text{общ.}}$ составляет 33,58-36,08%, а в аммонизированном суперфосфате 37,33-42,59%. Увеличение содержаний $P_2O_{5\text{общ.}}$, $CaO_{\text{общ.}}$ и $SO_3_{\text{водн.}}$ объясняется снижением влажности за счет сушки продукта. Если относительное содержание $SO_3_{\text{водн.}}$ по отношению $SO_3_{\text{общ.}}$ в кислом суперфосфате при норме серной кислоты 80% от стехиометрии составляло 41,93%, то после аммонизации этот показатель увеличился до 56,76%. Это объясняется тем, что малорастворимый $CaSO_4$ в процессе аммонизации переходит в растворимый ион - сульфата аммония по реакции:



Таким образом, увеличение водорастворимой SO_3 говорит о протекании двух последних реакций при аммонизации суперфосфатной массы.

После аммонизации прочность гранул суперфосфата имеют 2,08-3,18 МПа, в то время этот показатель в кислом суперфосфате не превышает 0,3 МПа. Наиболее ценными фосфорсодержащими удобрениями считаются те, в которых относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 по отношению к общей форме P_2O_5 составляет не менее 50%. Поэтому для обработки минерализованной массы мы считаем оптимальной нормой серной кислоты 80% от стехиометрической нормы на образование монокальций-фосфата, так как именно при этой норме относительное содержание водорастворимой нормы P_2O_5 в продуктах превышает 50%. При норме 80% и концентрации серной кислоты 60% мы имеем в аммонизированном гранулированном суперфосфате с содержанием $P_2O_{5\text{общ.}}$ 10,84%; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте: $P_2O_{5\text{общ.}} = 74,35\%$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 66,51\%$; pH = 2,56 с прочностью гранул 2,08 МПа.

Таким образом, технология простого аммонизированного суперфосфата позволяет вовлечь крупнотоннажный отход Кызылкумского фосфоритового комбината – минерализованную массу в производство одинарных фосфорных удобрений и тем самым расширить фосфатную сырьевую базу Узбекистана. Широкое применение суперфосфата на базе минерализованной массы, несомненно, явится положительным фактором в деле поднятия урожайности сельскохозяйственных культур.

Список литературы:

1. Алосманов М.С., Курбанов А.Ш., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Ибрагимова С.М. Физико-химическая интерпретация процесса разложения апатита при пониженных нормах серной кислоты // Узбекский химический журнал. – 1984, №4, с. 3-6.
2. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Методы испытаний. – М.: Госстандарт, 1982, 30 с.
3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. – М.: Химия. 1975г. 218 с.
4. Таджиев С.М., Беглов Б.М. Разработка технологии простого аммонизированного суперфосфата из фосфоритов Ташкура камерным способом // Химическая промышленность. – 2002, № 7, с. 7-10.