

THERMAL FUEL-FREE PHOSPHATES BASED ON PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Kakharov E.M.¹, Alimov U.K.², Mirsalimova S.R.³, Seytnazarov A.R.⁴,
Namazov Sh.S.⁵ (Republic of Uzbekistan)

¹Kakharov Erkinzhon Mahmujonovich - PhD Student;

²Alimov Umarbek Kadirbergenovich - Doctor of Technical Sciences, Senior
Researcher,

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE ACADEMY
OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN,
TASHKENT;

³Mirsalimova Saodat Rahmatzhanovna - Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,

DEPARTMENT OF CHEMICAL TECHNOLOGY,
FERGANA POLYTECHNIC INSTITUTE, FERGANA;

⁴Seytnazarov Atanazar Reyynazarovich – Doctor of Technical Sciences, Chief
scientific Researcher;

⁵Namazov Shafoat Sattarovich – DSc in technics, Professor, Academician,
INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE ACADEMY
OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN,
TASHKENT,
REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: the process of acid-thermal treatment of phosphorite powder from phosphorites of the Central Kyzyl Kum with the aim of obtaining phosphate of fodder value has been studied. The first stage, including the phosphate decomposition of phosphoric acid in wet process phosphoric acid (WPA), was carried out at 65 °C for 30 minutes. In this case, the amount of WPA was taken from the calculation of $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1.67; 1.45; 1.31; 1.18; 1.00$ and 0.79 . It was established that after acid treatment, the fluorine content in the product is quite high to be ranged 2.27 to 2.85%. Since these indicators naturally do not meet the requirements of Statestandard for feed phosphates in the second stage, the process of heat treatment of acid decomposition products was carried out at 800 - 1200 °C. It was found that with a decrease in the calcium modulus from 1.67 to 0.79 and an increase in the firing temperature from 800 to 1200 °C, the fluorine content decreases from 2.12 to 0.01%. That is, in this case, the fluorine content decreases on average 21.2 times. The product obtained at $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0.79$ at 1200 °C has the following composition (wt%): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$ - 47.89; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ass.}}$ by 0.4% HCl 41.58; $\text{CaO}_{\text{total}}$ 42.37; $\text{CaO}_{\text{ass.}}$ at 0.4% HCl 36.56; F 0.11. This type of product is fully

consistent with GOST for feed phosphates with a fluorine content of no more than 0.2%.

Keywords: phosphorite powder, wet process phosphoric acid, calcium module, acid heat treatment, feed phosphate, fluorine.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ОБЕСФТОРЕННЫЕ ФОСФАТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

**Кахаров Е.М.¹, Алимов У.К.², Мирсалимова С.Р.³, Сейтназаров А.Р.⁴,
Намазов Ш.С.⁵ (Республика Узбекистан)**

¹Кахаров Эркинжон Махмуджонович - базовый докторант;

²Алимов Умарбек Кадырбергенович - доктор технических наук, ведущий
научный сотрудник,

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики

Узбекистан,

г. Ташкент;

³Мирсалимова Саодат Рахматжановна - кандидат химических наук, доцент,
кафедра химической технологии,

Ферганский политехнический институт, г. Фергана;

⁴Сейтназаров Атаназар Рейпназарович – доктор технических наук, главный
научный сотрудник,

⁵Намазов Шафаат Саттарович – доктор технических наук, академик,

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики

Узбекистан,

г. Ташкент,

Республика Узбекистан

Аннотация: изучен процесс кислотно-термической обработки фосфоритовой муки фосфоритов Центральных Кызылкумов с целью получения фосфата кормовой ценности. Первый этап, включающий фосфорнокислотное разложение фосмуки в экстракционной фосфорной кислоте, был проведен при 65 °С в течение 30 мин. При этом количество ЭФК брали из расчета $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67; 1,45; 1,31; 1,18; 1,00$ и $0,79$. Установлено, что после кислотной обработки содержание фтора в продукте достаточно высоко - от 2,27 до 2,85%. Поскольку эти показатели естественно не соответствуют требованиям ГОСТ на кормовые фосфаты во втором этапе был осуществлен процесс термической обработки продуктов кислотного разложения при 800 – 1200 °С. Найдено, что с понижением кальциевого модуля от 1,67 до 0,79 и повышением температуры обжига от 800 до 1200 °С содержание фтора снижается с 2,12 до 0,01%. То

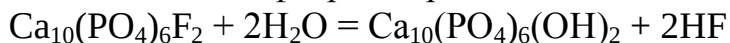
есть в данном случае содержание фтора снижается в среднем в 21,2 раза. Продукт, полученный при $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$ при 1200 °С, имеет следующий состав (масс. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ – 47,89; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по 0,4 %-ной HCl 41,58; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 42,37; $\text{CaO}_{\text{усв.}}$ по 0,4 %-ной HCl 36,56; F 0,11. Данный вид продукта вполне соответствует по ГОСТу на кормовые фосфаты при содержании фтора не более 0,2%.

Ключевые слова: фосфоритовая мука, экстракционная фосфорная кислота, кальциевый модуль, кислотно-термическая обработка, кормовой фосфат, фтор.

Наряду с белковыми и витаминными добавками для скота и птиц необходимы также фосфатные минералы кормовой ценности. Кальциевые фосфаты способствуют значительно увеличивать продуктивность животноводства, т.е. прибавку мяса, жирность молока, количество яйца и т.д. Однако производимые фосфорные удобрения, такие как простой, двойной суперфосфат, аммофос, и др. косвенном виде не принадлежать для использования кормового фосфата. Дело в том, что фосфатные материалы должны соответствовать требованиям кормового качества, где минимально возможное содержание фтор, мышьяк и тяжелые металлы должно не более (масс.%): фтор 0,2; мышьяк 0,005; свинец 0,002; кадмий 0,001 и ртуть – 0,0001.

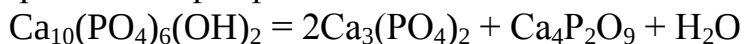
Следует отметить, что эти показатели вредных веществ разработаны для кормовых фосфатов, выработанных из Хибинского апатитового концентрата (39,4% P_2O_5), а для кормового фосфата из Каратау массовая доля свинца должно составлять не более 0,003 % для монокальцийфосфата и 1-го сорта трикальцийфосфата [1]. Для условий Узбекистана фосфориты Центральных Кызылкумов (ЦК) также могут послужить сырьем с целью получения кормового фосфата. Усредненная проба фосфорита ЦК содержит 16,2 P_2O_5 ; 46,2 CaO ; $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 2,85$; 17,7 CO_2 ; 0,6 MgO ; 2,9 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$); 1,5 ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$); 2,65 SO_3 ; 1,94 F ; 0,1 Cl ; 7,8 н.о. Согласно [2] тяжелые металлы - As , Pb , Cd , Hg в фосфорите составляют менее 0,1 мг/кг, что вполне приемлемы получать из них кормовые фосфаты.

Однако фосфориты ЦК желательно надо избавиться от фтора. Из практики известно, что наиболее быстро и полно обесфториваются фосфаты при термическом разложении их в присутствии водяного пара [3]. Гидротермическая обработка фторапатита при 1400-1450° приводит вначале к изоморфному замещению ионов фтора гидроксил- ионами:

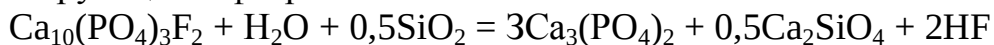


Способность ионов фтора и гидроксила изоморфно замещать друг друга объясняется близостью их ионных радиусов. Теплота этой реакции⁹⁸

составляет 62,3 ккал/г-мол. Однако гидроксилapatит не является конечным продуктом реакции вследствие его разложения на три- и тетракальцийфосфат:



Трикальцийфосфат выделяется при температуре обесфторивания в виде α -модификации, которая при быстром охлаждении водой (закалка) может быть сохранена в метастабильном состоянии и при обычных температурах. Кроме того, имеется подход введение в шихту кремнезем (от 2 до 50%), активно реагирующий с фторапатитом согласно:



В этих условиях основной фазой продукта, получаемого из апатитового концентрата, также является α -трикальцийфосфат.

Однако данный процесс энергоемкий и требует особого контроля за качество продукции. К тому же для фосфоритов ЦК эти технологии не доступны в связи с отсутствием содержания активного кремнезёма.

Поэтому на наш взгляд для зернистых фосфоритов ЦК целесообразно применять кислотно термический способ, при котором фосфорит разлагается экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК) из этого же сырья с последующей сушкой обжигом при температуре в пределах 800-1200 °С.

Объектом исследования явились фосфорит с содержанием (масс.%): 16,62 P_2O_5 ; 48,64 CaO ; 0,71 Fe_2O_3 ; 0,98 Al_2O_3 ; 13,02 CO_2 ; 3,27 SO_3 ; 2,24 F; 6,88 н.о. и экстракционная фосфорная кислота (мас.%): 16,46 P_2O_5 ; 0,052 CaO ; 1,11 MgO ; 0,274 Fe_2O_3 ; 0,413 Al_2O_3 ; 2,98 SO_3 ; 0,99 F. При этом количество ЭФК брали из расчета $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ равно 1,67; 1,45; 1,31; 1,18; 1,00 и 0,79.

Лабораторные эксперименты по кислотному разложению были проведены в термостатированном стеклянном реакторе с винтовой мешалкой, присоединенной в ЛАТР. Температуру поддерживали при 65 °С с помощью терморегулятора. Так, сперва в реактор поместили ЭФК определенного количества и после достигаемой температуры в содержимой реактор порционно загружали фосфорит в течение 4-5 мин. После загрузки проводили процесс перемешивания с оборотом 250 об/мин в течение 30 мин. Затем после завершения процесса реакционную массу сливали в выпарную чашку и далее подвергали к сушке до постоянной массы одновременно перемешивая при 90 °С. Здесь было проведено предварительное исследование по установлению состава продуктов разложения до обжига. Найдено, что после кислотной обработке фосфоритов содержание общей форм P_2O_5 в зависимости от $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ увеличиваются от 25,88 до 38,29%. Относительная форма P_2O_5 по 2%-ной лимонной кислоте и трилону Б находятся от 46,45 до 91,54 и от 40,49 до 81,80% соответственно. Однако содержание фтора снижается от 2,27 до 2,85%. Эти показатели не соответствуют требованиям на кормовые фосфаты,

в связи с чем полученные сухие массы разложенного фосфорита измельчали в фарфоровой ступке до размер частиц 0,16 мм и поместили в муфельную печь (СНОЛ производства Россия) для обжига при температуре 800-1200 °С. После завершения процесса обжига прокаленные образцы фосфатов заново агломируются в крупные глыбы, что требует их измельчения в ступках до размера частиц 0,16 мм.

Далее эти измельченные образцы подвергались химическому анализу по общепринятой методике [4].

Результаты исследований показывают, что с снижением кальциевого модуля от 1,67 до 0,79 и увеличением температуры обжига от 800 до 1200 °С содержание фтора снижается с 2,12 до 0,01%. То есть в данном случае содержание фтора снижается в среднем 212 раза. Тогда как общая форма P_2O_5 в продуктах увеличивается от 26,09 до 47,89% при указанных температурах. Так как качественным показателем для кормовых фосфатов является усвояемая форма P_2O_5 в 0,4%-ной соляной кислоте, и относительная форма P_2O_5 в них колеблется от 24,01 до 43,58%. Также в продуктах находится относительная усвояемая форма СаО. Какие закономерности мы наблюдаем? Чем ниже кальциевый модуль, т.е. больше нормы фосфорной кислоты и выше температуре обжига, тем больше усвояемая форма P_2O_5 и тем меньше содержание фтора. Из соображений сырьевых и материальных затрат наиболее экономичным на наш взгляд является образец полученный с соотношением $CaO:P_2O_5 = 1,00$ при температуре 1200°С. В данном случае продукт имеет следующий состав (мас.%): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 42,39; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по 0,4 %-ной НСl 38,98; $CaO_{\text{общ.}}$ 45,45; СаО усв. 41,81; F 0,2. Это говорит о том, что кислотно-термический способ вполне приемлемый для легко разлагаемых фосфоритов ЦК, что соответствует ГОСТ 23999-80 [1].

Таким образом, найдена возможность создания технологии получения кормовых фосфатов на основе местных фосфоритов ЦК путем кислотно-термического способа. Пути дальнейшего усовершенствования и снижения теплоэнергетических затрат остаются задачами исследования.

Список литературы / References

1. Кальций фосфат кормовой. ГОСТ 23999-80. 9 с.
2. Кист А.А., Данилова Е.А., Осинская Н.В., Хусниддинова С.Х., Беглов Б.М., Волинский Н.В. Примесные элементы в фосфоритах центральных Кызылкумов и их переход в аммофос, фосфогипс, почву и растение. Химическая промышленность. Т. 91, № 8, 2014. С. 418-428.
3. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л., 1983. 336 с.

4. *Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М.* Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с.