

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ С ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНОЙ ФОСФАТОВ НА СЕРНУЮ
КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

Шамшидинов Исраилжон Тургунович

*д.т.н., профессор кафедры химического технологии Наманганского
инженерно-строительного института. E-mail:israiljon2010@mail.ru,
Тел:+998981501661*

Арисланов Акмалжон Сайиббаевич

*доцент кафедры химии Наманганского инженерно-технологического
института. E-mail:arislanov2019@gmail.com, Тел:+998941591060*

Хасанова Азиза Абдурашид кизи

*студент 2 курса Наманганского инженерно-технологического института.
E-mail:hasanovaaziza1102@gmail.com, Тел: +998978431102*

Аннотация: В работе установлено, использование более концентрированной фосфорной кислоты с заменой 10, 20 и 30% P_2O_5 на серную кислоту позволяет получить продукт с более высокой степенью разложения. При разложении трикальцийфосфата фосфорной кислотой с содержанием 24,38% P_2O_5 и 5,08% SO_3 степень разложение составляет 89,30%, а кислотой 32,50% P_2O_5 и 5,59% SO_3 98,60%.

Ключевые слова: трикальцийфосфат, термическая фосфорная кислота, серная кислота, сульфата магния, водорастворимой формой сульфатов, водорастворимой формы CaO , азот, фосфор, калий, кальций, коэффициент разложение, степень извлечения SO_3 в водный раствор.

Abstract: The work established that the use of more concentrated phosphoric acid with the replacement of 10, 20 and 30% P_2O_5 with sulfuric acid makes it possible to obtain a product with a higher degree of decomposition. When tricalcium phosphate is decomposed with phosphoric acid containing 24,38% P_2O_5 and 5,08% SO_3 , the degree of decomposition is 89,30%, and with acid 32,50% P_2O_5 and 5,59% SO_3 it is 98,60%.

Keywords: tricalcium phosphate, thermal phosphoric acid, sulfuric acid, magnesium sulfate, water-soluble form of sulfates, water-soluble form of CaO , nitrogen, phosphorus, potassium, calcium, decomposition coefficient, degree of extraction of SO_3 into aqueous solution.

Повышение урожайность сельскохозяйственных культур невозможно представить без применения минеральных удобрений, содержащих различные питательные компоненты (азот, фосфор, калий и др.). Особое место среди минеральных удобрений занимают фосфорсодержащие. Основным сырьем для их производства являются фосфорсодержащие минералы.

С ростом потребности в удобрениях с середины прошлого века возникала все большая потребность в методах улучшения и обогащения низкосортных руд и максимально возможного удаления примесей в целях увеличения содержания целевых компонентов и улучшения пригодности к переработке.

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 [1].

В основе процессов получения серосодержащих азотно-фосфорных удобрений разложением фосфатного сырья фосфорной и серной кислотами лежат реакции взаимодействия компонентов сырья с кислотами, в результате которых могут образовываться различные соединения фосфатов и сульфатов, входящих в состав сырья элементов. В литературных источниках недостаточно освещены вопросы теории изучаемых процессов и очень мало сведений в этой области.

Исследования по разложению трикальцийфосфата 20% по P_2O_5 термической фосфорной кислотой с частичной заменой P_2O_5 на серную кислоту проводили с фосфорной кислотой, содержащей 1% сульфата магния. Необходимость этих исследований обоснована тем, что фосфориты Каратау Центральных Кызылкумов содержат магний, а ЭФК на их основе содержит сульфат магния, который существенно влияет на активность и реологические свойства кислоты. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Введения в исходную фосфорную кислоту с содержанием 20% P_2O_5 1% $MgSO_4$ и замена 10% P_2O_5 на серную кислоту приводит к снижению P_2O_5 до 16,25%, в которой содержится 4,58% SO_3 .

Увеличение доли серной кислоты до 20% снижает содержание P_2O_5 до 14,65% при содержании 5,63% SO_3 , при 30%-ной замене P_2O_5 снижает содержание P_2O_5 до 13,00%. При этом содержание SO_3 составляет 6,70%. Выпарка этих кислот позволяет получить фосфорную кислоту с содержанием 24,38-19,50% P_2O_5 и 5,08-8,28 % SO_3 , а также 32,50-26,00% P_2O_5 и 5,59-9,85 % SO_3 .

Таблица 1

Влияние частичной замены фосфорной кислоты, содержащей сульфат магния, серной на химический состав продукта

№	Показатели	Содержание компонентов в пульпе, масс. %								
		при замене H_3PO_4 на H_2SO_4 , %								
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
1.	Исходная концентрация P_2O_5 в ФК, %	16,2	14,6	13,0	24,3	21,9	19,5	32,5	29,3	26,0

2.	Исходная концентрация SO ₃ в ФК, %	4,58	5,63	6,70	5,08	6,66	8,28	5,59	7,69	9,85
3.	Содержание в пульпе:									
	P ₂ O ₅ (общ.), %	21,1	19,8	18,5	29,2	28,2	25,6	36,2	34,0	31,7
	P ₂ O ₅ (усв.), %	20,0	19,0	18,2	28,0	27,2	25,0	35,9	33,7	31,5
	P ₂ O ₅ (в.р.), %	18,3	17,8	17,0	25,5	25,5	23,6	32,9	31,5	30,2
	SO ₃ (общ.), %	3,83	4,69	5,57	3,92	5,12	6,35	4,01	5,49	7,01
	SO ₃ (в.р.), %	1,16	1,28	1,13	1,15	1,41	1,31	1,22	1,44	1,44
3.	CaO (общ.), %	8,93	9,04	9,13	12,3	14,3	16,4	15,3	15,4	15,6
	CaO (в.р.), %	2,26	2,06	1,45	3,07	3,03	2,67	3,92	3,37	2,52
	MgO %	1,49	1,48	1,48	1,37	1,37	1,37	1,28	1,27	1,27
	влага, %	51,7	52,3	53,0	37,3	38,2	39,1	25,0	26,1	27,3
	4.	(P ₂ O ₅ _{усв.} :P ₂ O ₅ _{общ.})×100, %	94,7	95,8	98,2	95,8	96,4	97,6	99,0	99,1
5.	(P ₂ O ₅ _{в.р.} :P ₂ O ₅ _{общ.})×100, %	87,0	90,0	91,8	87,3	90,4	92,1	90,8	92,6	95,4
6.	K _p по P ₂ O ₅ _{усв.} , %	85,3	89,2	96,4	88,2	90,8	95,2	97,2	97,8	98,7
7.	K _{извл.} по CaO в водном растворе, %	25,3	22,7	15,8	24,8	21,1	16,1	25,5	21,7	16,1
8.	Степень извлечения в водный раствор (степень конверсии фата кальция), %	30,2	27,2	20,2	29,3	27,5	20,6	30,4	26,2	20,5

При введении в состав фосфорной кислоты с содержанием 1% сульфата магния серной кислоты из расчета замены 10, 20 и 30% P₂O₅ содержание оксида магния снижается до 1,49, 1,37 и 1,27%.

Химический анализ пульпы на содержание основных компонентов показал, что при разложении трикальцийфосфата термической фосфорной кислотой с исходной концентрацией 16,25% P₂O₅ и содержащей 4,58% SO₃ содержание P₂O₅_{общ.} составляет 21,12%, P₂O₅_{усв.} 20,01 %, P₂O₅_{в.р.} 18,39 %. С увеличением количества замены P₂O₅ на серную кислоту содержание P₂O₅_{общ.} снижается до 19,85% и 18,53%, соответственно, при замене 20 и 30% P₂O₅ на серную кислоту. Содержание усвояемых и водорастворимых форм P₂O₅ также снижается с 20,01% до 19,03% и 18,21% усвояемых и с 18,39% до 17,87% и 17,02% водных. Отношение усвояемых форм к общей форме при этом повышается с 94,74% до 95,87% и 98,27% и водных с 87,07% до 90,03% и 91,85%, соответственно. Соответственно коэффициент разложения трикальцийфосфата повышается с 85,30% до 89,27 % и 96,44%.

При замене 10% P_2O_5 фосфорной кислоты на H_2SO_4 содержание $SO_{3\text{общ.}}$ в пульпе составляет 3,83% и $SO_{3\text{водн.}}$ 1,16%. Увеличение нормы серной кислоты приводит к повышению содержания в пульпе как общей, так и водной форм SO_3 . Содержание общей формы SO_3 достигает 4,69% при замене 20% P_2O_5 на H_2SO_4 и 5,57% при замене 30%. При этом содержание водорастворимой формы SO_3 составляет 1,28% и 1,13%.

При использовании более концентрированной фосфорной кислоты содержание общей формы SO_3 составляет 3,92-7,01% и водной 1,15-1,44%. Повышение концентрации H_3PO_4 и замене 10-30% P_2O_5 на H_2SO_4 коэффициент извлечения SO_3 в жидкую фазу, с увеличением доли H_2SO_4 , снижается и составляет с 30,29-20,29% до 29,34-20,63% и до 30,42-20,54%. Это указывает на то, что с повышением содержания H_2SO_4 в фосфорной кислоте доля водорастворимой формы SO_3 в пульпе снижается.

Анализ содержания общей формы CaO показывает повышение содержания в пульпе общей формы CaO с 8,93% при замене 10% P_2O_5 на серную кислоту в H_3PO_4 с содержанием 16,25% P_2O_5 до 9,04% при замене 20% и до 9,13% при замене 30%. С повышением концентрации фосфорной кислоты содержание общей формы CaO повышается до 12,36-16,49%. При этом содержание водорастворимой формы CaO повышается с 2,26% при замене 10% P_2O_5 до 2,06% и 1,45% при замене 20 и 30% P_2O_5 на серную кислоту при концентрации исходной фосфорной кислоты 16,25%, 14,65% и 13,00% P_2O_5 .

Использование более концентрированных растворов фосфорной кислоты приводит к повышению содержания общей и водорастворимой формы CaO с увеличением доли серной кислоты. Так, при концентрации фосфорной кислоты 21,98% P_2O_5 и содержании SO_3 6,66% содержание CaO составляет 3,03%, а концентрации фосфорной кислоты 32,50% P_2O_5 и 5,59% SO_3 содержание водорастворимой формы CaO составляет 3,92%. Увеличение доли серной кислоты приводит к снижению содержания водорастворимой формы CaO .

Повышение концентрации H_3PO_4 и замене 10-30% P_2O_5 на H_2SO_4 коэффициент извлечения CaO в жидкую фазу снижается с 25,31-15,88% до 24,84-16,19% и до 25,59-16,11%.

В таблице 2 приведены результаты влияния процесса сушки продуктов разложения трикальцийфосфата 20% термической фосфорной кислотой, содержащей 1% сульфата магния, при замене 10%, 20% и 30% P_2O_5 на серную кислоту.

Таблица 2

Влияние частичной замены фосфорной кислоты, содержащей сульфат магния, серной на химический состав продукта

№	Показатели	Содержание компонентов, масс. %								
		при замене H_3PO_4 на H_2SO_4 , %								
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
1.	Исходная	16,2	14,6	13,0	24,3	21,9	19,5	32,5	29,3	26,0

	ентрация P_2O_5 в ФК, %									
2.	Исходная ентрация SO_3 в ФК, %	4,58	5,63	6,70	5,08	6,66	8,28	5,59	7,69	9,85
3.	Содержание в продукте:									
	P_2O_5 (общ.), %	42,8	40,8	38,7	45,2	44,8	41,2	47,2	45,6	42,9
	P_2O_5 (усв.), %	40,7	39,2	38,1	43,5	43,5	40,3	47,0	45,4	42,8
	P_2O_5 (в.р.), %	37,4	37,0	35,6	39,9	40,7	38,2	43,1	42,4	41,0
	SO_3 (общ.), %	7,77	9,65	11,6	6,07	8,12	10,2	5,22	7,37	9,50
	SO_3 (в.р.), %	2,37	2,65	2,38	1,81	2,26	2,21	1,62	1,97	1,98
	CaO (общ.), %	18,1	18,6	19,0	19,1	22,7	26,5	19,9	20,7	21,1
	CaO (в.р.), %	4,70	4,28	3,10	4,80	4,75	4,52	5,26	4,67	3,58
	MgO %	3,02	3,16	3,09	2,12	2,17	2,20	1,67	1,70	1,72
	влага, %	2,05	1,88	1,85	3,05	2,04	2,19	2,33	0,85	1,48
4.	$(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100$, %	94,9	96,0	98,5	96,1	97,0	97,9	99,5	99,5	99,7
5.	$(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100$,	87,3	90,7	92,0	88,3	90,9	92,7	91,2	92,9	95,5
6.	K_p по $P_2O_{5\text{усв.}}$, %	85,8	89,7	97,0	89,3	92,3	95,7	98,6	98,9	99,3
7.	$K_{\text{извл.}}$ по CaO в водном воре, %	25,9	23,0	16,2	25,0	20,8	17,0	26,3	22,4	16,9
8.	Степень извлечения в водный раствор ень онверсии фата кальция), %	30,5	27,4	20,4	29,8	27,8	21,6	31,0	26,7	20,8

Сушку пульпы проводили в сушильном шкафу при температуре 105°C до содержания влаги менее 3%.

Из таблицы видно, что в процессе сушки, за счет удаления влаги, содержание общей формы P_2O_5 повышается до 42,87%, при использовании кислоты 16,25% P_2O_5 с содержанием 4,58% SO_3 и снижается до 40,86% для кислоты 14,65% P_2O_5 и 5,63% SO_3 и до 38,70% для кислоты 13,00% P_2O_5 и 6,70% SO_3 . Содержание усвояемой формы при этом составляет 40,70%, водной формы 37,45-35,62%.

При этом отношение усвояемой формы к общей форме повышается с 94,95% при замене 10% P_2O_5 на серную до 96,06% при замене 20% P_2O_5 и до 98,55% при замене 30% P_2O_5 .

Отношение водорастворимой формы к общей составляет, соответственно, 87,35%, 90,75 % и 92,04%. Коэффициент разложения составляет 85,86%, 89,76 % и 97,04% при замене 10%, 20% и 30% P_2O_5 на серную кислоту.

Использование более концентрированной фосфорной кислоты с заменой 10, 20 и 30% P_2O_5 на серную кислоту позволяет получить продукт с более высокой степенью разложения. При разложении трикальцийфосфата фосфорной кислотой с содержанием 24,38% P_2O_5 и 5,08% SO_3 степень разложения составляет 89,30%, а кислотой 32,50% P_2O_5 и 5,59% SO_3 98,60%.

При увеличении доли серной кислоты до 20% степень разложения повышается до 92,39% и до 98,90% при замене 20% P_2O_5 на серную кислоту. Наиболее высокие результаты коэффициента разложения получены при выпарке фосфорной кислоты до содержания 32,50-26,00% P_2O_5 и 5,59-9,85% SO_3 . Содержание SO_3 как общей, так и водной форм в высушенных продуктах с увеличением доли серной кислоты повышается.

Доля водорастворимой формы SO_3 по отношению к общей форме при замене 10% P_2O_5 на серную изменяется от 30,50% до 31,03 %, при замене 20% от 27,46% до 26,73%, при замене 30% от 20,46% до 20,84%.

Таким образом, при этих условиях доля водорастворимой формы CaO по отношению к общей составляет 25,94-16,26%, 25,09-17,06% и 26,35-16,93% при замене 10-30% P_2O_5 на серную, содержание водной формы составляет 4,70-3,10%, 4,80-4,52% и 5,26-3,58%.. Как и в случае с SO_3 с увеличением доли серной кислоты содержание CaO снижается.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Арисланов А.С. Разработка технологии получения кальцийсодержащих азотно-фосфорных удобрений с водорастворимой формой сульфатов из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов. Дисс. ... канд. техн. наук. – Наманган- 2022. – 127с.
2. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов: Дисс. ... докт. техн. наук. – Ташкент: ИОНХ АН РУз, 2017. – 193с.
3. 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.