



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ И МАГНИЙФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ ПУТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДОЛОМИТОМ

Шамшидинов И. Т.

*Наманганский инженерно-строительный
институт т.ф.д. проф.*

Мамуров Баходир Арифжанович

*Наманганский инженерно-строительный
институт PhD*

Мирсаидов Махмуджон Хабибуллаевич

*Преподаватель Наманганского инженерно-
строительного института*

Аннотация: Является разработка эффективной технологии получения кальций- и магнийсодержащих концентрированных, одинарных фосфорных удобрений путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов, карбонатным сырьём – мелом, известняком, карбонатными промышленными отходами и продуктами их термообработки.

Ключевые слова: экстракционной фосфорной кислоты, кальций и магнийфосфатных удобрений, извест, нейтрализации, оксида кальция, термообработки, оксида магния.

Во введении 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 является основным направлением повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Правильное применение минеральных удобрений дает до 50% прибавки урожая. Поэтому обеспечение сельскохозяйственного производства необходимыми удобрениями является приоритетной задачей[1].

Экспериментальная часть. «Физико-химические исследования получения кальций и магнийфосфатных удобрений» посвящена термодинамическому обоснованию процессов разложения кальций и магнийсодержащего карбонатного сырья фосфорной кислотой и изучению влияния технологических параметров на процессы получения концентрированных, одинарных фосфорных удобрений с использованием термической фосфорной кислоты, карбонатов кальция и магния, а также введения в исходную кислоту сульфата магния и нитрата аммония[2].



Для термодинамического обоснования процессов разложения кальций и магнийсодержащих карбонатных минералов и отходов цехов водоочистки провели расчеты термодинамических характеристик реакций взаимодействия карбонатов кальция, магния, железа, гидроксидов железа и алюминия, а также продуктов их термообработки – оксидов кальция, магния, железа и алюминия с фосфорной кислотой, т.е. которые возможны в процессе получения фосфорных удобрений[3,4].

Для каждой реакции находили значения изобарно-изотермического потенциала и по ним судили о возможности той или иной реакции (отрицательное значение ΔG). Термодинамические расчеты возможности образования фосфатов кальция, магния и др. элементов в процессе получения двойного суперфосфата проводили по упрощенной формуле $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, без учета теплоемкостей[4].

В Республике Узбекистан в большом количестве встречаются кальцит, известняк, доломит и другие нерудные минералы, содержащие карбонаты кальция и магния, и которые отвечают технологическим требованиям производства фосфатных удобрений [5]. В связи с этим с технологической точки зрения важное значение имеет комплексное изучение кальций- и магнийсодержащего карбонатного сырья.

С целью повышения объёмов промышленного производства фосфорных удобрений, снижения его себестоимости (относительно аммофоса), уменьшения расхода ценного сырья – фосфорита (по сравнению с двойным суперфосфатом) изучен процесс получения усвояемых кальций- и магнийсодержащих фосфорных удобрений путём нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты доломитным сырьём[6].

Для получения фосфатных кальциймагнийсодержащих удобрений изучены процессы нейтрализации ЭФК и ЭФК с добавлением 1% нитрата аммония доломитом и получения удобрений путем выпарки и сушки суспензий[9].

Обсуждение и результаты. Процесс нейтрализации проводили при комнатной температуре (20-25°C) в течение 30 минут при стехиометрической норме на образование монокальцийфосфата. Полученные суспензии сушили при температуре 95-100°C. Технологические показатели процесса, химические составы промежуточных суспензий и конечных продуктов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Химический состав суспензии, полученной при нейтрализации ЭФК доломитным сырьём, продуктов её прокаливания и технологические параметры процесса

Показатели	Суспензия		Высушенный продукт	
	–	в присутствии NH_4NO_3	–	в присутствии NH_4NO_3
P_2O_5 (общ.), %	16,15	15,99	49,21	49,57
P_2O_5 (усв.), %	15,92	15,77	48,60	49,03
P_2O_5 (в.р.), %	15,09	14,96	45,94	46,51
CaO (общ.), %	4,04	4,02	12,31	12,46
MgO (общ.), %	2,78	2,76	8,46	8,56
R_2O_3 (общ.), %	1,11	1,10	3,39	3,41
SO_3 (общ.), %	1,17	1,16	3,57	3,60
F, %	1,07	1,06	2,70	2,55
N (общ.), %	-	0,32	-	1,01
H_2O , %	69,16	69,58	5,96	5,68



$(P_2O_{5\text{уcв.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100, \%$	98,58	98,62	98,76	98,91
$(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100, \%$	93,44	93,56	93,35	93,83

В результате проведённых исследований получены суспензии, которые образуются в процессе нейтрализации ЭФК доломитом состава (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 16,15 и 15,99; $P_2O_{5\text{уcв.}}$ – 15,92 и 15,77; $P_2O_{5\text{в.р.}}$ – 15,09 и 14,96; CaO – 4,04 и 4,02; MgO – 2,78 и 2,76; R_2O_3 – 1,11 и 1,10; SO_3 – 1,17 и 1,16; F – 1,07 и 1,06; N – 0 и 0,32; H_2O – 69,16 и 69,58. В суспензии содержание усвояемого фосфора составляет 98,58% и 98,62%, соответственно.

В результате сушки образующихся суспензий при температуре $95\div 100^\circ\text{C}$ получены кальций- и магнийсодержащие фосфорные удобрения состава (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 49,21 и 49,57; $P_2O_{5\text{уcв.}}$ – 48,60 и 49,03; $P_2O_{5\text{в.р.}}$ – 45,94 и 46,51; CaO – 12,31 и 12,46; MgO – 8,46 и 8,56; R_2O_3 – 3,39 и 3,41; SO_3 – 3,57 и 3,60; F – 2,70 и 2,55; N – 0 и 1,01; H_2O – 5,96 и 5,68. Отношение $(P_2O_{5\text{уcв.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100$ составляет 98,76% и 98,91%, а отношение $(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100$ равно 93,35% и 93,83%, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения одинарных фосфорных удобрений путем нейтрализации ЭФК и ЭФК содержащей 1% нитрата аммония, доломитом. Для этого целесообразно поддерживать температуру процесса 60°C , продолжительность 30 минут при норме кислоты 100% на образование монокальцийфосфата.

На рентгенограмме продуктов нейтрализации ЭФК доломитом имеются также дифракционные максимумы, которые принадлежат $Ca(H_2PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$, $CaHPO_4$, $CaHPO_4\cdot H_2O$, $CaHPO_4$, $CaHPO_4\cdot H_2O$, $MgHPO_4\cdot 3H_2O$ и $Mg(H_2PO_4)_2$ (рис. 4.6).

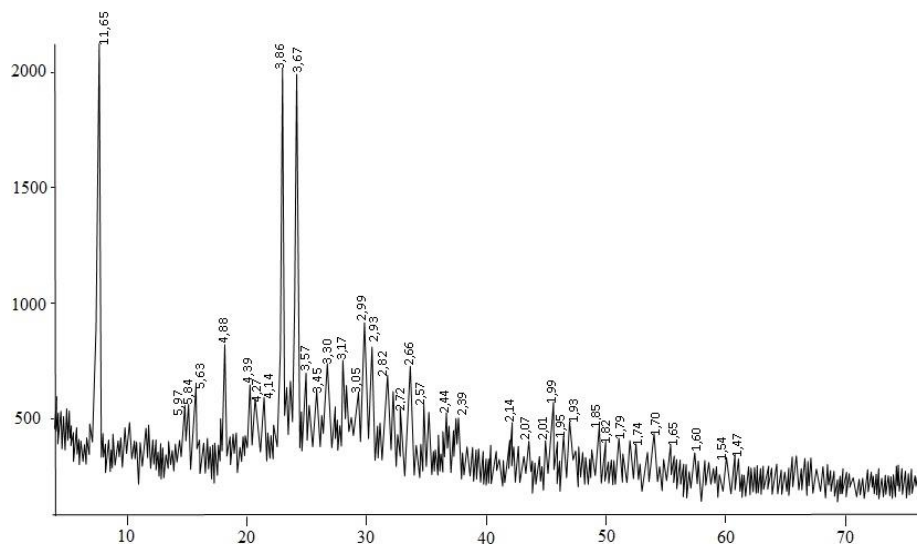


Рис. 1 Рентгенограмме продуктов нейтрализации ЭФК доломитом.

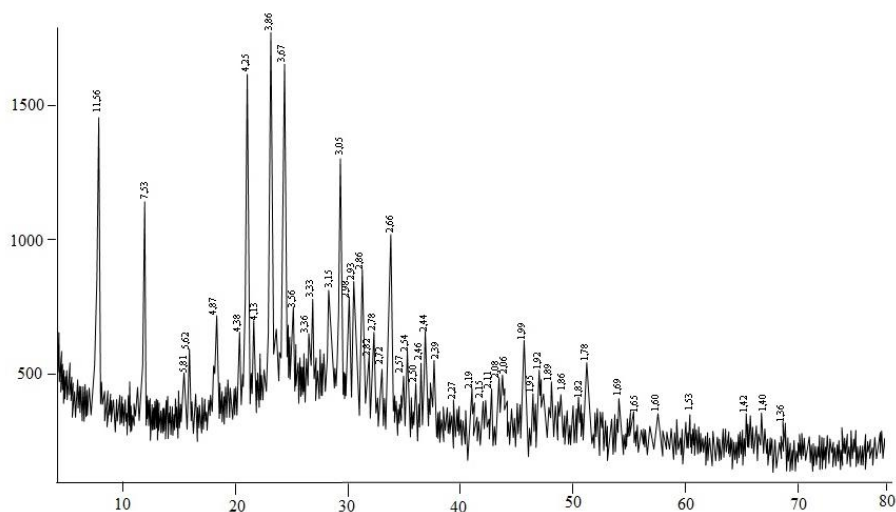


Рис. 2. Рентгенограмме продуктов нейтрализации ЭФК, содержащей нитра аммония, доломитом.

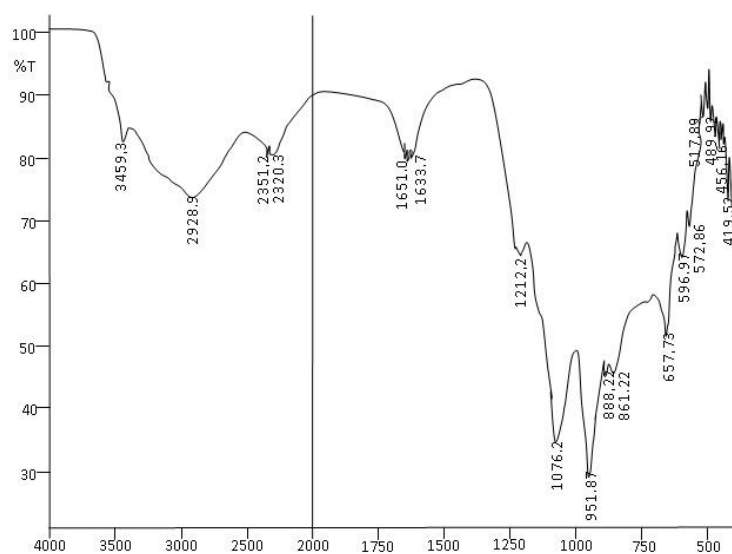


Рис. 3. ИК-спектр продуктов нейтрализации ЭФК доломитом.

На ИК-спектрах продуктов нейтрализации ЭФК известняком и доломитом имеются полосы поглощения характерные для H_2PO_4 , HPO_4 , PO_4 при $948,98\text{-}1076,28\text{ см}^{-1}$, SO_4^{2-} при $657,73$ и $666,41\text{ см}^{-1}$.

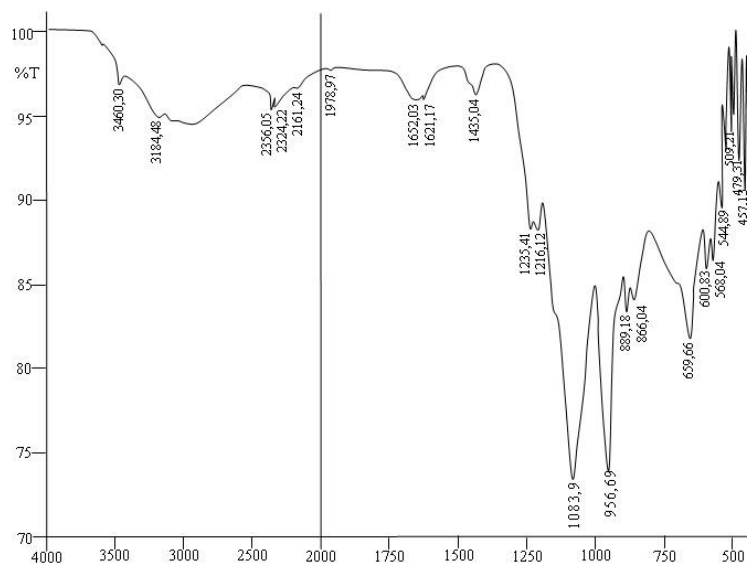


Рис. 4. ИК-спектр продуктов нейтрализации ЭФК, содержащей нитрат аммония доломитом.

С целью повышения объёмов промышленного производства фосфорных удобрений, снижения его себестоимости (относительно аммофоса), уменьшения расхода ценного сырья – фосфорита (по сравнению с двойным суперфосфатом) изучен процесс получения усвояемых кальций- и магнийсодержащих фосфорных удобрений путём нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты доломитным сырьём.

Для этих целей были использованы ЭФК, содержащая 17,23% P_2O_5 и доломит, содержащий CaO – 32,36%, MgO – 18,68%. Процесс нейтрализации ЭФК доломитом отличается от карбонатного сырья. При использовании доломитов в процессе нейтрализации стабильное пенообразование практически отсутствуют, что даёт возможность повысить скорость нейтрализации.

Для получения кальций- и магнийсодержащих фосфорных удобрений изучены процессы нейтрализации ЭФК и ЭФК, с добавлением 1% нитрата аммония, доломитом и получения удобрений путем выпарки и сушки суспензий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Используя термодинамические методы расчета изобарно-изотермического потенциала возможности протекания реакций взаимодействия компонентов кальций и магнийсодержащего карбонатного сырья показано, что наиболее вероятными являются реакции с образованием дигидрофосфатов и гидрофосфатов кальция и магния. Причем, карбонат магния легче взаимодействует с фосфорной кислотой. ΔG реакций карбоната магния с фосфорной кислотой при образовании диингидрофосфата и гидрофосфата магния составляют -94 кДж/моль и -73 кДж/моль, соответственно, тогда как эти показатели для карбоната кальция составляют -88 кДж/моль и -65 кДж/моль. Для термообработанных продуктов ΔG равны -143 кДж/моль и -122 кДж/моль для оксида магния и -217 кДж/моль и -194 кДж/моль для оксида кальция, соответственно, при образовании дигидрофосфатов и гидрофосфатов магния и кальция.

Рассчитаны тепловые эффекты реакций взаимодействия известняка и доломита месторождения Шорсув до образования дигидрофосфатов и гидрофосфатов.

Установлено, что тепловые эффекты процессов нейтрализации фосфорной кислоты природными карбонатными минералами значительно ниже, чем при использовании термообработанных продуктов. Для известняка тепловые эффекты взаимодействия с



фосфорной кислотой составляют 135 и 511 кДж/кг, для доломита 105 и 481 кДж/кг, соответственно, до образования дигидрофосфатов.

Список использованной литературы

1. Шамшидинов И., Тураев З., Мамаджанов З., Мамуров Б. Сув тозалаш иншооти чиқиндисини термик қайта ишлаш ва ундан кальций ва магний фосфатли ўғитлар олиш жараёнини ўрганиш // ФарПИ Илмий-техника журнали.– Фарғона: ФарПИ, 2017. – №3. – Б. 105-108 (05.00.00. №20)
2. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Кодирова Г.К. Исследование процесса нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты мелом // Universum: химия и биология. – 2019. – №. 2 (56). – С. 21-26. (02.00.00. №2)
3. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т., Қодирова Г.К. Шўрсув доломитлари асосида кальций ва магний фосфатли ўғитлар олиш // НамМТИ Илмий-техника журнали.– Наманган: НамМТИ, 2019. – №3. – Б. 110-115 (05.00.00. №33).
4. Mamurov B., Shamshidinov I., Kodirova G., Turaev Z. Study of the process of heat treatment of limestone to the process of obtaining calcium-magnesium-containing phosphorous fertilizers // International Journal of Advanced Science and Technology-SCOPUS INDEXED. – 2020. – Vol. 29. – No. 8. – Pp. 3342-3346.
5. Патент IAP 05912 UZ. Способ получения сложного азотно-фосфорного удобрения / Шамшидинов И.Т, Мирзакулов Х.Ч, Усманов И.И, Абдуллаев А.Н., Тураев З., Мамаджанов З.Н., Кодирова Г.К., Мамуров Б.А. (UZ) / Оpub. 26.07.2019. – Бюллетень № 8.
6. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т, Жамалова Н. Кальций карбонатли хомашёлардан фойдаланган ҳолда фосфорли ўғит олиш // «Таълим сифатини таъминлашда устоз-шоғирд тизимини ўрни: тажриба ва истиқболлар» мавзусида вазирлик микёсидаги илмий-амалий анжуман материаллари тўплами. – Наманган: НамМПИ, 2015 йил. – Б. 70-72.
7. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т, Жамалова Н. Фосфорли ўғитлар олишда маҳаллий бўр хомашёсидан фойдаланиш // «XXI аср – интеллектуал авлод асри» шиори остидаги ҳудудий илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Наманган: НамДУ, 2015 йил. – Б. 435-437.
8. Шамшидинов И.Т, Мамаджанов З.Н., Ганибоева Г.Қ., Мамуров Б.А. Карбонатли чиқиндини термик қайта ишлаш ва ундан фосфорли ўғит олиш жараёнини ўрганиш // «Кимё, нефть-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Халқаро илмий-техникавий анжумани материаллари тўплами. – Т.: ТКТИ, 2016. 26-27 май. – Б. 91-92.
9. Мамуров Б.А., Қодирова Г.Қ, Шамшидинов И.Т. Экстракцион фосфат кислотани оҳактош хомашёси билан нейтраллаш асосида кальций ва магний фосфатли ўғитлар олиш жараёнини ўрганиш // Умидли кимёгарлар-2017 Ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавиринг талабаларининг XXV-илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами Тошкент: ТКТИ 2017 йил 18-21 апрель.-Б. 141-142.
10. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т. Кальций фосфатли ўғитлар олишда Марказий Қизилқумнинг юқори карбонатли фосфаритларидан фойдаланиш // “Ўзбекистоннинг ижтимоий-иқтисодий ривожланишида ёшларни ўрни” шиори остидаги “Фарғона водийси ёш олимлари” 1-худудий илмий анжумани материаллар тўплами Наманган: НамДУ 2017 йил 16 май.- Б. 279-283.



11. Asadjon Kambarov² Makhmudjon Mirsaidov^{1*}, Alexey Nimchik², Oybek Khodjiyev³, Mohamed Jesfar⁴, Kurbonalijon Zokirov⁵, Sirojiddin Shamatov⁶, Khurshidjon Toshpulatov⁶ Analysing the chemical standards of the Fergana Mekhmash wastewater treatment plant and environmental processing E3S Web of Conferences 498
12. Хайдаров Б., Мирсаидов М., Ибодуллаева Г., Эргашева С. и Бекботаева М. (2023). СИСТЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД. *Наука и инновации*, 2 (А3), 265-271.
13. Шамшидинов И.Т., Мамуров Б.А., Қодирова Г.Қ. Кальций ва магний фосфатли ўғитлар олишда маҳаллий доломит хомашёсидан фойдаланиш // НамМТИ Илмий-техника журнали. – Наманган: НамМТИ, 2017. – №1. – Б. 105-108.
14. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т., Қодирова Г.Қ., Отамирзаев С.О. Доломитлашган бўрсимон хомашёдан фойдаланган ҳолда кальций ва магний фосфатли ўғитлар олиш жараёнини ўрганиш // Бинолар ва иншоотларнинг конструкциявий мустаҳкамлиги, ишончилиги ва сейсмик хавфсизлиги масалалари Республика илмий-амалий конференциялар материаллари тўплами Наманган: НамМҚИ, 2018. 27-28 апрел. –Б. 267-270.
15. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Ньёматжонова М.И. Исследование процесса нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты мелоподобным сырьём // Международной научно-технической конференции современное состояние и перспективы развития производства фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и Каратау конференция посвящена 27-летию независимости Республики Узбекистан Ташкент ИОНХ: 2018 г. 25-26 октября. –С. 97-98.
16. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т., Отамирзаев С.О. Оҳактош хомашёсидан фойдаланган ҳолда кальций ва магний фосфатли ўғитлар олиш // “Озиқ-овқат маҳсулотлари хавфсизлиги, ресурс, энергия тежамкор ва инновацион технологиялар самарадорлиги” мавзусида Халқаро микёсида илмий-техник конференция 2019 й. 28-30 ноябрь –Б. 33-36.
17. Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т. Маҳаллий доломит хомашёсидан фойдаланган ҳолда фосфорли оддий ўғитлар олиш // “Кимё, озиқ-овқат ва кимёвий технологияларни такомиллаштиришда инновацион ғоялар” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуман материаллар тўплами Наманган: НамМТИ, 2019 й. 21 октябрь –Б. 175-178.