

Гавхар МЕЛИКУЛОВА,

Ташкентский химико-технологический институт
доцент кафедры химической технологии неорганических веществ

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Ташкентский химико-технологический институт,
директор ОЦ «ПП и ПКПК» при ТХТИ,
профессор кафедры химической технологии неорганических веществ
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru +998-90-928-30-60

Аъзамжон НАСРИДДИНОВ,

начальник управления координации и технического развития
АО «Аттофос-Махат»

Баходир САДЫКОВ,

директор по производству АО «Аттофос-Махат»

Рецензент кд.х.н И.Абдурахманова

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF FEED MONOCALCIUM PHOSPHATE BASED ON EXTRACTION PHOSPHORIC ACID AND LIMESTONE

Annotation

The purpose of the study is to develop an energy-saving technology for producing feed monocalcium phosphate by simultaneous concentration and deep defluoridation of extraction phosphoric acid in the presence of acid-soluble silicon oxide and decomposition of limestone with purified acid. Optimal technological parameters, methods of supplying coolant and types of evaporator, in which the degree of defluoridation is more than 99.0%, have been established. Feed monocalcium phosphate was obtained on its basis, their physicochemical characteristics were determined, technological schemes were developed and material balances were compiled.

Key words: extraction phosphoric acid, limestone, acid-soluble silicon oxide, diatomaceous earth, feed monocalcium phosphate.

EKSTRAKSION FOSFOR KISLOTASI VA OHAKTOSH ASOSIDA OZUQABOP MONOKALSIYFOSFAT ISHLAB CHIQRISHNI ENERGIYATEJAMKOR TEXNOLOGIYASI

Annotatsiya

Tadqiqot maqsadi kislotada eruvchan kremniy oksidi ishtirokida ekstraksiyon fosfor kislotasini bir vaqtda konsentrlash va chuqur ftorsizlantirish va ohaktoshni ushbu toza kislota bilan parchalash orqali ozuqabop monokalsiyfosfat olishning energiyatejamkor texnologiyasini ishlab chiqishdan iborat. Bug'latish jixozlarining turi, issiqlik tashuvchilarni uzatish usullari, maqbul texnologik parametrlar o'ratildi, bunda ftorsizlantirish darajasi 99,0 % dan yuqorini tashkil etadi. Ular asosida ozuqabop monokalsiyfosfat olindi, ularni fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi, moddiy balans tuzildi va texnologik sxemasi ishlab chiqildi.

Kalit so'zlar: ekstraksiyon fosfor kislotasi, ohaktosh, kislotada eruvchan kremniy oksidi, diatomit, ozuqabop monokalsiyfosfat.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВОГО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗВЕСТНЯКА

Аннотация

Целью исследования является разработка энергосберегающей технологии получения кормового монокальцийфосфата путем одновременного концентрирования и глубокого обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты в присутствии кислотнорастворимой окиси кремния и разложением известняка очищенной кислотой. Установлены оптимальные технологические параметры, способы подачи теплоносителя и виды выпарного аппарата, при которых степень обесфторивания - более 99,0%. Получен на её основе кормовой монокальцийфосфат, определены их физико-химические характеристики, разработаны технологические схемы и составлен материальный баланс.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, известняк, кислотнорастворимая окись кремния, диатомит, кормовой монокальцийфосфат.

Введение. Для обеспечения быстрорастущего населения Республики продовольственной продукцией одной из злободневных задач является интенсивное развитие животноводства, птицеводства и рыбоводства. Осуществление данной задачи при их интенсивном развитии невозможно без применения минеральных добавок, кормового монокальцийфосфата, содержащегося в водорастворимой форме фосфора и кальция [1; 2]. Однако, несмотря на существующие необходимые сырьё в Республики, из-за отсутствия научно-обоснованной и экономически приемлемой технологии продукт не производится.

Обзор литературы. Мировое потребление кормовых фосфатов кальция ежегодно увеличивается более чем на 6% и составляет более 6 млн. т в год. Ассортимент минеральных добавок, кормовых фосфатов также насчитывает более 10 наименований [3; 4]. Основным незаменимым компонентом в минеральных добавках, кормовых фосфатах является фосфор, который необходим для развития всего организма [5].

Существующие методы обесфторивания экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК): осаждение фтора в виде малорастворимой солью, очистка органическими растворителями, сорбционные очистки с различными сорбентами являются энергоёмкими, технологически сложными и требующими дорогие реагенты для очистки кислоты от фтора [6]. Другими недостатками этих методов при обесфторивании ЭФК является сложность отделения фтористых соединений из-за образования мелких кристаллов фтористых солей из ЭФК, или регенерации органических растворов и сорбентов из-за высокого содержания различных примесей (~15,0%) в ЭФК [6].

Имеющиеся в литературе методы по глубокому обесфториванию ЭФК являются ресурсо- и энергоёмкими, технологически неприемлемыми и экономически не эффективными, а также недостаточно научно-технологических исследований для организации производства глубоко обесфторенного ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылжумов (ЦК), с учетом их специфических свойств [7]. Поэтому данное исследование посвящено на разработку энерго- и ресурсосберегающей технологии получения глубоко обесфторенного ЭФК при одновременном концентрировании и обесфториванием кислоты с применением более усовершенствованного выпарного аппарата и подачей теплоносителя и кислотнорастворимой окиси кремния – диатомита, который позволил нам разработать энерго- и ресурсосберегающую технологию получения очищенной кислоты и на её основе кормового монокальцийфосфата. Такое исследование с ЭФК, полученной из фосфоритов ЦК ранее не проводилось.

Методы исследований. Процесс концентрирования и глубокого обесфторивание исходной и предварительно упаренной ЭФК из МОФК ЦК в присутствии кислотнорастворимой окиси кремния – диатомита проводили с использованием перегретого пара до 500°C и смесь его с воздухом со скоростью 1,3 л/мин, при поддержании постоянной концентрации P₂O₅ путём добавления дистиллированной воды. Опыты проводились в непрерывном режиме при поддержании концентрации кислоты 50 - 55% P₂O₅. Выделяющиеся при обесфторивании газы в виде HF и SiF₄ поглощали щелочными водными растворами, которые анализировали на содержание соединений фтора и кремния химическими методами [8].

Кормовой монокальцийфосфат получали разложением известняка с концентрированной и обесфторенной ЭФК. Физико-химические свойства кормового монокальцийфосфата изучали по известной методике [9].

Результаты и обсуждение. Анализ экспериментальных данных показывают [10], что наиболее технологически приемлемым методом является при одновременном обесфторивании и концентрировании ЭФК, преимуществом которого является относительно легкое и быстрое удаление фтора с применением барботажных и тарельчатых выпарных аппаратов в присутствии диатомита, который способствует разрушению труднорастворимых комплексных соединений фтора алюминия, железа, кальция и магния. Процесс обесфторивания и концентрирования можно совместить в одном технологическом оборудовании, т.е. барботажным (или тарельчатым) выпарным аппаратом. При обесфторивании и концентрировании использовался перегретый пар до 500°C и его смесь с воздухом.

Результаты исследований показывают, при методе отдувки и в присутствии диатомита (таблица 1) с увеличением продолжительности обесфторивания от 30 до 50 минут (N_{SiO₂} - 120%) и концентрации исходной ЭФК от 16,42 до 20,34 % степень обесфторивания увеличивается от 96,24 до 97,45%, соответственно. При обесфторивании предварительно упаренной ЭФК с увеличением продолжительности - от 30 до 50 минут (N_{SiO₂} - 120%) и концентрации исходной ЭФК от 50,29 до 55,11 % степень обесфторивания увеличивается от 99,88 до 99,93%, соответственно.

При обесфторивании предварительно упаренной ЭФК в присутствии диатомита с помощью паровоздушной смеси методом отдувки (барботажным или тарельчатым выпарным аппаратом) является: норма окиси кремния -120%, время обесфторивания 30-40 минут, при которой степень обесфторивания ЭФК из фосфоритов ЦК составляет 99,79 – 99,89% и остаточное содержание фтора в обесфторенном ЭФК - 0,0082-0,0042%, что приемлемо для получения кормовых солей фосфатов, высокой чистоты. Расход пара на обесфторивание предварительно упаренной кислоты составляет 0,4 - 0,7 кг/кг кислоты.

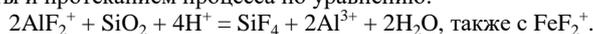
Механизм процесса глубокого обесфторивания объясняется тем, что фтор в упаренной ЭФК, полученной из МОФК ЦК, содержится, в основном, в виде фторида и кремнефторида ионов и фторкомплексов алюминия типа 2Al_x^{3-x} (x=1-6). Кроме того, в растворах присутствует незначительное количество монофторфосфорной кислоты и недиссоциированной HF, так как ЭФК, полученная из фосфоритов ЦК содержит относительно меньшее количество кислотнорастворимого кремния и большее количество HF. Наличие в фосфорнокислых растворах фторкомплексов алюминия и фторфосфорных кислот уменьшает упругость паров фтористых соединений над ЭФК и замедляет процесс ее обесфторивания. Поэтому интенсификация процесса отдувки фтора из ЭФК может быть достигнута только при создании условий, способствующих разрушению фторкомплексов алюминия и фторфосфорных кислот.

Таблица 1

Влияние технологических параметров на обесфторивание ЭФК методом отдувки в присутствии диатомита (N_{SiO₂} – 120%)

Опыт	Время обесфторивания, (мин)	Состав кислоты, (%)				Степень обесфторивания, (%)
		до обесфторивания		после обесфторивания		
		P ₂ O ₅	F	P ₂ O ₅	F	
Исходная ЭФК						
1	30	16,42	1,31	54,01	0,20	96,24
2	40			54,52	0,17	96,57
3	50			55,02	0,13	96,78
4	30	20,34	1,26	54,65	0,15	97,08
5	40			55,28	0,11	97,31
6	50			55,78	0,09	97,45
Предварительно упаренная ЭФК						
7	30	50,29	0,29	53,72	0,0047	99,88
8	40			55,31	0,0041	99,89
9	50			55,94	0,0041	99,89
10	30	55,11	0,22	56,03	0,0035	99,91
11	40			56,15	0,0035	99,91
12	50			56,87	0,0029	99,93

В данном случае, активная роль диатомита обусловлена снижением устойчивости монофторфосфорной кислоты и протеканием процесса по уравнению:



Для получения кормового монокальцийфосфата были проведены исследования разложения известняка с

глубокообесфторенной ЭФК в зависимости от концентрации и нормы кислоты при температуре 80 °С и продолжительности процесса разложения - 40 мин. (табл. 2).

Повышение нормы кислоты и концентрации ЭФК способствует незначительному снижению содержания фтора от 0,006 % до 0,002 % и увеличению P_2O_5 от 52,69 % до 55,29 % в готовом продукте. Относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 составляет от 84,13 % до 87,79%.

Таблица 2

Влияние нормы и концентрации ЭФК на химический состав кормового монокальцийфосфата

№	Норма кислоты, %	Химический состав, масс. %				
		P_2O_5 общ.	P_2O_5 увс.	P_2O_5 водн.	CaO	F
Концентрация ЭФК – 50,29 % P_2O_5						
1	95	52,69	52,42	44,33	28,23	0,004
2	100	53,29	53,05	45,42	27,42	0,005
3	105	54,25	54,06	46,84	27,00	0,005
4	110	55,26	55,03	48,33	26,45	0,006
Концентрация ЭФК – 55,11 % P_2O_5						
5	95	52,83	52,56	44,59	28,19	0,002
6	100	53,34	53,14	45,65	27,48	0,002
7	105	54,27	54,16	47,09	27,13	0,003
8	110	55,29	55,10	48,54	26,54	0,003

Полученные результаты показали возможность получения обесфторенного, кормового монокальцийфосфата путем разложения известняка глубоко обесфторенной и упаренной ЭФК, полученного из МОФК ЦК.

С целью установления солевого и химического состава монокальцийфосфата проведены рентгенографические, ИК-спектроскопические и электронно-микроскопические исследования. Для проверки чистоты полученного гранулированного монокальцийфосфата были сняты рентгенограммы (рис. 1).

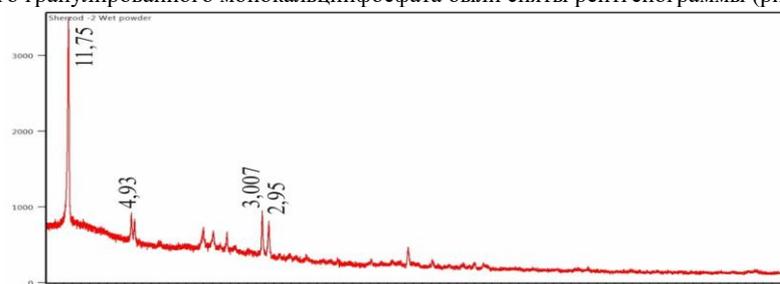


Рис. 1. Рентгенограмма кормового монокальцийфосфата

На рентгенограмме гранулированного монокальцийфосфата (рис.1) имеются дифракционные максимумы, характерные для монокальцийфосфата ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) с межплоскостными расстояниями 11,75; 4,93; 3,007; 2,95 Å, стерретит ($Al_6(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 5H_2O$) – 3,79 Å, железистый лазулит $(Mg,Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$ – 3,20 Å, а также 3,84 и 3,68 Å, отнесенные к $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ и $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.

Разработана принципиальная технологическая схема получения концентрированной и глубоко обесфторенной ЭФК в присутствии диатомита с применением тарельчатого выпарного аппарата и подачи горячего парогазового воздуха и кормового монокальцийфосфата разложением известняка очищенной кислотой (рис. 2). ЭФК из хранилища 2 насосом 1 подается через напорный бак и тарельчатый концентратор. В крышках камер через сальниковые уплотнения 4 проходят тарельчатые трубы 5, охлаждаемые водой. Тарельчатые трубы непосредственно соединены интенсивными топками 1, а теплообменные камеры - цилиндрическим сепаратором 7, каналами 6. Сепаратор центробежного типа имеет тоже охлаждаемую водой крышку 8.

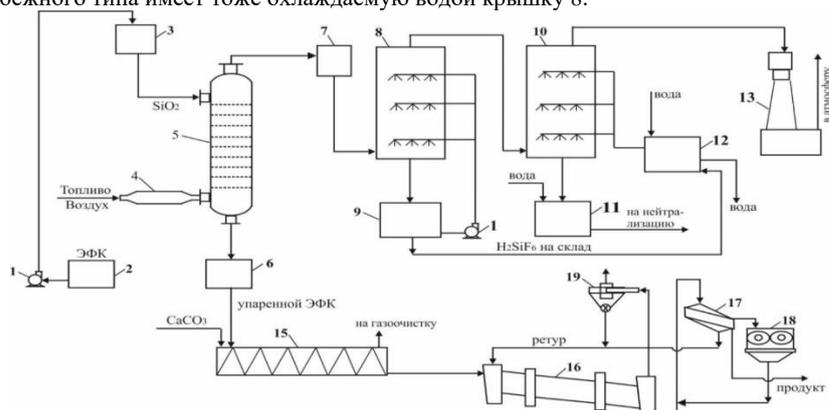


Рис. 2. Технологическая схема выпаривания и обесфторивания ЭФК в тарельчатом концентраторе и получение на их основе кормового монокальцийфосфата: 1 - центробежные насосы; 2, 6, 9, 11 - сборники; 3 - напорный бак; 4 - топка; 5 - тарельчатый концентратор; 7 - брызгоуловитель; 8 - поляя абсорбционная башня; 10 - поляя конденсационная башня; 12 - холодильник; 13 - скруббер Вентура с брызгоуловителем; 14 - вентилятор; 15 - шнековый-смеситель; 16 - БГС; 17 - классификатор; 18 - дробилка; 19 - абсорбер.

Исходная ЭФК поступает в сепаратор, где смешивается с упаренной кислотой, и смесь направляется через нижние каналы в теплообменные камеры. Топочные газы при температуре 900-1000°С (при сжигании природного газа) барботируют через слой кислоты. Парожидкостная смесь выбрасывается через верхние каналы в сепаратор. Здесь упаренная кислота отделяется от парогазовой фазы и смешивается в нижней части сепаратора с исходной кислотой, а парогазовая смесь направляется в узел абсорбции.

Отходящие из концентратора 5 газы проходят две полые башни. В первой абсорбционной башне 9 улавливаются фтористые соединения с получением 8-10%-ной H_2SiF_6 , во второй конденсационной башне 11 при охлаждении частично конденсируются водяные пары и дополнительно поглощаются соединения фтора. Затем в абсорбере Вентури 14 улавливается туман фосфорной кислоты.

Также составлена схема материальных потоков и материального баланса получения кормового монокальцийфосфата из глубоко обесфторенной ЭФК с использованием диатомита при норме 100%. Для получения 1000 кг кормового монокальцийфосфата, необходимо 2700 кг исходной ЭФК и 45 кг диатомит, 1000 кг глубоко обесфторенную ЭФК разлагать с 383 кг известняка, на сушку подавать 1211 кг влажного монокальцийфосфата и 300 кг ретур (МКФ:ретур = 1:0,3). После сушки, образуется 1000 кг готового продукта.

Выводы. Таким образом результаты исследования по концентрированию и глубокому обесфториванию ЭФК в присутствии кислотнорастворимой окиси кремния - диатомита методом отдувки с использованием парогазовой смеси в барботажных или тарельчатых выпарных аппаратах показывают, что при установленных оптимальных условиях степень обесфторивания исходной и предварительно обесфторенной ЭФК составляет 96,24-97,45% и 99,88-99,93%, соответственно. При этом полученный кормовой монокальцийфосфат разложением известняка с концентрированной и глубоко обесфторенной ЭФК содержит 0,006-0,002 % фтора, что соответствует всем требованиям, предъявляемым к кормовым фосфатам. Разработаны принципиальная технологическая схема, нормы технологического режима и составлены материальный поток и баланс производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постановление Президента Республики Узбекистан № ПП-4005 от 6 ноября 1018 года «О дополнительных мерах по дальнейшему развитию рыбноводческой отрасли. 54 с.
2. Мирзакулов Х.Ч., Волинскова Н.В., Садиков Б.Б., Меликулова Г.Э. Теоретические основы и технология кормовых фосфатов аммония, кальция и калия на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. Издательство «Fan va ta'lim». Ташкент – 2023. 304 с. ISBN 978-9943-9073-0-0
3. Cohen Y., Kirchmann H., Enfalt P. Management of phosphorus resources –historical perspective, principal problems and sustainable solutions//Integrated WasteManagement. -2011,V.II.Sweden.pp.247-268
4. Рядчиков В.Г. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных. РФ. – Краснодар: КГАУ, 2014.- 616 с.
5. Вольфович С.И. Создание производства кормовых и технических фосфатов в СНГ. Труды НИИУИФ, М.: 1993., выпуск 285, с.44-54.
6. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистки экстракционной фосфорной кислоты: Монография / ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, РФ. 2007. 304 с. ISBN 5-9616-0212-5.
7. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Усманов И.И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Журнал «Химия и химическая технология». - Ташкент. 2020, №2. -С. 36-39.
8. ГОСТ 24596.7-81. Фосфаты кормовые. Методы определения фтора. –М.: ИПК Изд-во стандартов. 2016. -5 с.
9. Downs R. T. Hall-Wallace M. The American Mineralogist crustal structure database // American Mineralogist. -2003. – Voi.88.-pp.247-250.
10. Насриддинов А.У., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч., Таджиев Р.Р. Интенсификация процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии соединений кислотнорастворимого оксида кремния. Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2024. 1(118). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16671>. С.44-49.