

ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Мирзакулов Х.Ч.,
Меликулова Г.Э.,
Хужамбердиев Ш.М.

Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

В мире в настоящее время из-за быстро растущего населения планеты, с сокращением пахотных и поливных земель, обеспечение населения продовольствием и питьевой водой приобретает все большую остроту. Несмотря на громадные достижения в земледелии, животноводстве это проблема до сих пор остается нерешенной. Одним из наиболее эффективных способов решения этой проблемы является дальнейшее повышение урожайности сельскохозяйственных культур и производительности животноводства, птицеводства, рыбоводства.

Фосфор занимает особое место среди химических элементов. Он входит в состав многих минералов, прежде всего, фосфатов кальция. Мировое потребление кормовых фосфатов кальция превысило шесть миллионов тонн в год и продолжает ежегодно увеличиваться. Фосфор является важнейшей составляющей кормовых рационов домашнего скота, птицы, рыб. Он входит в состав нуклеиновых кислот, фосфатов, фосфопротеинов и других соединений, является необходимым компонентом для построения костной ткани. Недостаток фосфора в рационах сельскохозяйственных животных снижает мясную и молочную продуктивность, приводит к возникновению костных заболеваний и нарушению функции воспроизводства. Для устранения дефицита фосфора в организме животных применяют минеральные кормовые добавки, которые вводят для улучшения качества рационов в кормах.

Фосфор и кальций участвуют в обменных процессах организма, обуславливают высокую эффективность кормовых минеральных добавок. Качество кормовых фосфатов кальция оценивается по содержанию в них усвояемых форм питательных элементов при минимальной концентрации вредных примесей, таких как фтор, свинец мышьяк, кадмий, ртуть. Биологическая усвояемость фосфора из кормовых фосфатов кальция – монокальцийфосфата, дикальцийфосфата, трикальцийфосфата составляет не менее 80%.

Мировой ассортимент основных минеральных подкормок насчитывает более 10 наименований. Широкое применение в животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве получили фосфорсодержащие минеральные подкормки на основе фосфатов кальция, натрия, аммония и других химических компонентов.

В последние годы получили распространение способы получения монокальцийфосфата жидкофазным циркуляционным методом. Суть метода заключается в разложении фосфатного сырья 3-5 кратным избытком концентрированной 40-65% по P_2O_5 фосфорной кислотой при температурах 60-90°C, кристаллизации монокальцийфосфата при охлаждении и отделении от маточного раствора. Преимуществом циклического способа является возможность получения монокальцийфосфата практически из любых видов фосфатного сырья.

В работах с использованием диаграмм растворимости в системах $CaO-P_2O_5-H_2O$ и $CaO-P_2O_5-HCl-H_2O$ проведены графические расчеты процесса получения моногидрата монокальцийфосфата в условиях рецикла маточного раствора для температуры 40°C из фосфоритов Каратау и Центральные Кызылкумов (ЦК).

В связи с этим, наши исследования были направлены на получение обесфторенного монокальцийфосфата кормовой и более высокой чистой из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) на основе фосфоритов ЦК, которая сильно загрязнена полуторными окислами и фтором.

ЭФК предварительно очищали от сульфатов и фтора, используя фосконцентрат и соли натрия – карбонат и метасиликат. Очищенная кислота имела состав (масс. %): P_2O_5 - 17,02; SO_4 - 0,23; CaO -

1,58; MgO - 0,49; Fe₂O₃ - 0,25; Al₂O₃ - 0,38; F - 0,30. В качестве кальцийсодержащего сырья использовали природный известняк Кутарминского месторождения, содержащий (масс. %): CaO - 54,88; MgO - 0,47; SiO₂ - 0,49; Fe₂O₃ - 0,10; Al₂O₃ - 0,21; ппп - 43,76.

Исследования процесса проводили на модельной экспериментальной установке, имитирующие производственные условия, процесс состоящей из реактора, механической мешалки и термостата при температуре 95-100°C и продолжительности процесса 3 часа. После достижения заданного времени фосфатную массу - суспензии фильтровали при температуре опыта для отделения нерастворимого остатка, фильтрат охлаждали до температуры 60-80°C и отделяли кристаллический монокальцийфосфат, промывали водой или насыщенным раствором монокальцийфосфата и сушили при температуре 100-110°C. Анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами химического и физико – химического анализа.

С целью получения обесфторенного монокальцийфосфата в кристаллическом виде, без посторонних примесей был исследован процесс разложения известняка обесфторенной и обессульфаченной ЭФК из фосфоритов ЦК, предварительно упаренной до содержания 40-55% P₂O₅ при ее норме 300-500% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата.

Процесс получения монокальцийфосфата, путем разложения известняка концентрированной фосфорной кислотой, протекает по общеизвестному уравнению:



Маточный раствор, после отделение кристаллов монокальцийфосфата, содержит растворенную в фосфорной кислоте соль кальция, а нерастворимый остаток содержит недоразложившийся известняк. Результаты исследования процессов кристаллизации и получения кристаллического монокальцийфосфата при нормах 300-500% упаренной ЭФК с содержанием 45, 50 и 55% P₂O₅ приведены в таблицы 1.

Фосфорнокислотная масса разложения известняка по 45% P₂O₅ фосфорной кислотой при нормах 300 и 400% от стехиометрии практически не фильтруется. Аналогичная картина наблюдается и при норме 55%-ной фосфорной кислоты 300%.

Таблица 1

Влияние нормы и концентрации упаренной экстракционной фосфорной кислоты на химический состав и технологические показатели производства кормового монокальцийфосфата (при температуре 60°C)

Норма H ₃ PO ₄ , от стех. %	H ₃ PO ₄ , % P ₂ O ₅	Содержание, %			Показатель фильтрации		
		P ₂ O ₅		CaO	Продол- житель- ность, сек	Масса осадка, г	Съем осадка, кг/м ² •ч
		Общ.	Своб.				
300	45	52,6	16,1	16,7	не фильтруется		
400		52,8	12,0	18,9	не фильтруется		
300	50	53,6	14,5	16,7	240	17,5	330
400		53,9	13,7	17,3	240	17,5	330
500		54,3	11,3	17,5	250	17,9	380
300	55	53,8	15,9	14,6	не фильтруется		
400		55,7	12,0	15,3	280	17,2	180
500		54,8	11,2	16,6	130	17,8	450

Наилучшие результаты по фильтрации наблюдаются при использовании 50% по P₂O₅ фосфорной кислоты при нормах 300-500% и при использовании 55% по P₂O₅ фосфорной кислоты при норме 500%. При этом съем осадка монокальцийфосфата составляет 330-450 кг/м²•ч, а содержание P₂O₅общ. составляет 53,6-54,8%, P₂O₅св. 11,2 – 14,5%, CaO 16,6 – 17,5%.

В таблице 2 приведены результаты исследования влияния температуры на процесс кристаллизации монокальцийфосфата, его состава и скорости фильтрации при норме ЭФК 400%.

Таблица 2

Влияние температуры кристаллизации и концентрации упаренной экстракционной фосфорной кислоты на химический состав и технологические показатели производства кормового монокальцийфосфата

t _{крист.} , °С	Конц. H ₃ PO ₄ , % P ₂ O ₅	Содержание, %			Показатель фильтрации		
		P ₂ O ₅		CaO	Продолжительность, сек	Масса осадка, г	Съем осадка, кг/м ² ·ч
		Общ.	Своб.				
40	45	51,3	21,2	13,7	не фильтруется		
60		52,8	12,0	18,9	плохо фильтруется		
80		53,2	18,3	16,2	180	19,0	470
100		53,8	19,0	17,2	120	18,6	550
60	50	53,9	13,7	17,3	240	17,5	230
80		54,2	12,0	18,5	45	28,0	680
100		54,7	9,4	18,9	30	27,6	820
60	55	53,8	15,9	14,6	не фильтруется		
80		55,1	15,4	16,9	30	30,0	760
100		54,8	4,6	19,2	20	27,5	960

Из таблицы видно, что понижение температуры существенно влияет на процесс формирования кристаллов монокальцийфосфата. При понижении температуры фильтрата до 40°C образуются мелкие кристаллы, которые плохо фильтруются или практически не фильтруются. Хорошие результаты по фильтрации монокальцийфосфата достигаются при охлаждении фильтрата до температуры 60-100°C. Скорости фильтрации при этих условиях составляют для концентрации фосфорной кислоты 45% P₂O₅ 470-550 кг/м²·ч, для 50% P₂O₅ 680-820 кг/м²·ч, 55% P₂O₅ 760-960 кг/м²·ч. Содержание P₂O₅общ изменяется от 53,2% до 55,1%, свободная форма P₂O₅ составляет 19,0-4,6%, а содержание CaO 16,2-19,2%.

Таким образом, на модельной экспериментальной установке, имитирующей производственные условия, установлена возможность получения кормового, кристаллического монокальцийфосфата, определены оптимальные технологические параметры всех стадий процесса: концентрации ЭФК 45-55% P₂O₅, норма 350-500%, температура - 100°C, продолжительность процесса 180-300 мин. Соответствие кристаллического монокальцийфосфата подтверждена химическими анализами и физико-химическими методами исследования. Полученные соли кристаллического монокальцийфосфата полностью соответствуют показателям предъявляемыми требованиями ГОСТ-23999-80 к кормовым монокальцийфосфатам.