

June 2019

Monocalcium phosphate from Central Cyzylkum phosphorites

Shaymardanova Mohichehra

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, mohichehra@mail.ru

Usmanov Ilkham

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, ift2015@mail.ru

Melikulova Gavkhar

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, melikulova@mail.ru

Mirzakulov Kholtura

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, khchmirzakulov@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Mohichehra, Shaymardanova; Ilkham, Usmanov; Gavkhar, Melikulova; and Kholtura, Mirzakulov (2019) "Monocalcium phosphate from Central Cyzylkum phosphorites," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 2 , Article 3.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

MONOCALCIUM PHOSPHATE FROM CENTRAL CYZYLKUM PHOSPHORITES

Mohichehra SHAYMARDANOVA (mohichehra@mail.ru), Ilkham USMANOV (ift2015@mail.ru), Gavkhar MELIKULOVA (melikulova@mail.ru), Kholtura MIRZAKULOV (khchmirzakulov@mail.ru)
Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

The results of researchers on the obtaining of defluoride monocalciumphosphate using defluorinated and desulphated extraction phosphoric acid obtained from washed fured phosconcentrate and limestone are presented. The data are presented on the effect of partially defluorinated and desulphated extraction phosphoric acid on the chemical composition of the resulting pulp of monocalciumphosphate at a rate of 40-45% for P₂O₅ acid 95, 100, 105 and 110% of stoichiometry on the formation of monocalciumphosphate. With an increase in the concentration acid, the content of P₂O₅ increases, depending on the quadbit ox acid, and contein of fluorine does not exceed 0.27%.

Keywords: extraction phosphoric acid, limestone, pulp, retur, calsination, defluorine monocalciumphosphate, fluorine.

МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Мохичехра Алмардановна ШАЙМАРДАНОВА (mohichehra@mail.ru), Ильхам Икрамович УСМАНОВ (ift2015@mail.ru), Гавхар Эшбаевна МЕЛИКУЛОВА (melikulova@mail.ru), Холтура Чориевич МИРЗАКУЛОВ (khchmirzakulov@mail.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

Приведены результаты исследований по получению обесфторенного монокальцийфосфата с использованием обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты, полученной из мытого обожженного фосконцентрата и известняка. Приведены данные по влиянию частично обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты на химический состав образующейся пульпы монокальцийфосфата при норме 40-45% по P₂O₅ кислоты 95, 100, 105 и 110% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата. С повышением концентрации кислоты содержание P₂O₅ увеличивается в зависимости от нормы кислоты, а содержащие фтора не превышает 0,27%.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, известняк, пульпа, ретур, сушка, обесфторенный монокальцийфосфат, фтор.

MONOKALSIYFOSFAT MARKAZIY QIZILQUM FOSFORITLARIDAN

Mohichehra Almardanovna SHAYMARDANOVA (mohichehra@mail.ru), Ilxom Ikramovich USMANOV (ift2015@mail.ru), Gavxar Eshbaevna MELIKULOVA (melikulova@mail.ru), Xoltura Chorievich MIRZAKULOV (khchmirzakulov@mail.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Ohaktosh va yuvib kuydirilgan foskonsentratdan olingan ftorsizlantirilgan va sulfatsizlantirilgan ekstraksion fosfor kislotasidan foydalanish bilan ftorsizlantirilgan monokalsiyfosfat olish bo'yicha tadqiqot natijalari keltirilgan. Monokalsiyfosfat hosil bo'lishida kislota 95, 100, 105 va 110 stexiometrik nisbatda, 40-45% P₂O₅ tutgan kislotaning monokalsiyfosfat bo'laqasi kimyoviy tarkibiga ftorsizlantirilgan va sulfatsizlantirilgan ekstraksion fosfor kislotasi ta'siri bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. Kislota konsentratsiyasining ortishi bilan tarkibidagi P₂O₅ kislota me'yoriga bog'liq ravishda ortib boradi va tarkibidagi ftor 0,27% dan oshmaydi.

Kalit so'zlar: ekstraksiya fosforik kislota, ohaktosh, pulpa, retur, quritish, ftorli monokalsiy fosfat, ftor.

Введение

Осуществление структурных преобразований в экономике Узбекистана непосредственно связано с модернизацией и диверсификацией промышленности, расширением объемов и номенклатуры производства и экспорта, востребованной на внутреннем и внешнем рынках готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе более глубокой переработки минерально-сырьевых ресурсов [1].

С этой целью в стране осуществляется широкомасштабная работа по стремительному развитию рыболовческой отрасли, повышению ее производительности путем внедрения современных и инновационных методов, широкого использования исследовательских разработок и научных достижений в этой области [2].

Особое внимание уделяется обеспечению рыболовческих хозяйств минеральными добавками и комбикормами, разработке научно-обоснованных рекомендаций по замещению аммофоса другими альтернативными минеральными кормовыми добавками. В этом отношении приобретают особое значение разработки по получению обесфторенных фосфа-

тов аммония, кальция, кальция-аммония из отечественных фосфоритов Центральные Кызылкумов [3-10].

Среди рыболовческих хозяйств большим спросом пользуются монокальцийфосфат и кальцийаммонийфосфат.

Поэтому наши исследования были направлены на получения обесфторенного монокальцийфосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральные Кызылкумов и природного известняка Кутарминского месторождения.

Методы исследования

Монокальцийфосфат получали на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реактора, снабженного механической мешалкой и помещенного в термостат.

Для исследований использовали обесфторенный метасиликат натрия и обессульфаченный мытый обожженный фосконцентрат из фосфоритов Центральные Кызылкумов, экстракционную фосфорную кислоту состава (мас. %): P₂O₅-16,98; CaO-1,58; MgO-0,87; Fe₂O₃-0,25; Al₂O₃-0,38; SO₄-0,23, F-0,34 и известняк, содержащий 54,88% CaO, 0,47% MgO [11-13].

Таблица 1

Химический состав упаренных фосфорных кислот из фосфоритов Центральных Кызылкумов

Химический состав исходной и упаренных кислот, мас. %						
P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	F
17	1,58	0,87	0,25	0,38	0,23	0,34
25	2,33	1,28	0,37	0,56	0,34	0,27
35	3,25	1,78	0,52	0,78	0,48	0,24
40	3,72	2,06	0,60	0,91	0,55	0,19
45	4,19	2,29	0,67	1,01	0,61	0,16
50	4,64	2,52	0,73	1,08	0,66	0,16
55	5,09	2,74	0,78	1,14	0,70	0,16

Таблица 2

Влияние нормы и концентрации кислоты на химический состав пульпы монокальцийфосфата

Норма кислоты, %	Химический состав, мас. %							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	F	H ₂ O
Концентрация фосфорной кислоты 40% P ₂ O ₅								
95	33,85	18,22	1,39	0,51	0,76	0,46	0,18	35,18
100	34,40	17,80	1,39	0,51	0,77	0,47	0,18	35,14
105	34,62	17,29	1,38	0,52	0,77	0,47	0,18	35,81
110	34,85	16,79	1,38	0,52	0,78	0,47	0,18	36,48
Концентрация фосфорной кислоты 45% P ₂ O ₅								
95	37,36	20,11	1,55	0,56	0,84	0,51	0,17	28,81
100	38,04	19,68	1,55	0,57	0,85	0,52	0,18	28,24
105	38,31	19,13	1,54	0,57	0,85	0,52	0,18	29,06
110	38,58	18,58	1,54	0,58	0,86	0,53	0,18	29,86

Результаты и обсуждение

Концентрированные кислоты получали выпариванием обесфторенной и обессульфаченной кислоты до содержания 25-55% P₂O₅. химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [14-16]. Составы кислот приведены в таблице 1.

При выпарке с повышением концентрации кислоты повышается содержание всех примесей за исключением фтора. Повышение содержания в кислоте P₂O₅ и примесей происходит пропорционально количеству испаряемой влаги. Содержание фтора при этом снижается с 0,57% при концентрации кислоты 25% P₂O₅ до 0,24% при концентрации кислоты 35% P₂O₅ и до 0,16% P₂O₅ при упарке до концентрации 45% P₂O₅.

Разложение известняка частично обесфторенными и обессульфаченными кислотами проводили при норме кислот 95-110%, концентрации 40-45% P₂O₅, при температуре 80°C и продолжительности процесса 90 минут [17].

Полученные результаты приведены в таблице 2.

Повышение нормы кислоты заметно сказывается на содержании P₂O₅ и CaO. При концентрации упаренной кислоты 40% P₂O₅ с повышением нормы кислоты с 95% до 110% содержание P₂O₅ увеличивается с 33,85% до 34,85%, а CaO снижается с 18,22% до 16,79%, соответственно. Содержание в пульпе магния,

железа, алюминия сульфатов с повышением нормы кислоты увеличивается, а содержание фтора и влаги уменьшается.

С повышением концентрации кислоты до 45% P₂O₅ содержание оксида магния с 1,38-1,39% увеличивается до 1,54-1,55%, оксида железа с 0,51-0,52% до 0,56-0,58, оксида алюминия с 0,76-0,78% до 0,84-0,86%, сульфатов с 0,46-0,47% до 0,51-0,53%.

При этих условиях содержание фтора составляет 0,18%, а содержание влаги снижается с 35,18-36,480% до 28,81-29,86%.

При получении монокальцийфосфата с использованием упаренной кислоты с содержанием 40-45% P₂O₅ образуется густая масса, которая через 10-15 минут схватывается. Влажность продуктов составляет 35,18-36,48% и 28,81-29,86%, соответственно, для концентрации кислоты 40 и 45% P₂O₅.

Сушка монокальцийфосфата с высокой влажностью экономически не оправдана. Поэтому для снижения влажности подаваемой на сушку продукции изучено влияние соотношения МКФ:ретур на изменение химического состава и влажности продукта. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Увеличение соотношения МКФ:ретур с 1:0,3 до 1:1 или повышение ретурности с 0,3 до 1 содержание P₂O₅ повышается с 39,42% до 45,11%, CaO с 19,21% до 21,99% для концентрации кислоты 40% и с 42,25% до 46,51%

Таблица 3

Влияние ретурности процесса и концентрации фосфорной кислоты

Ретурность	Химический состав, мас. %							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ⁻²	F	H ₂ O
Концентрация фосфорной кислоты 40% P ₂ O ₅								
1:0,3	39,42	19,21	2,01	0,59	0,88	0,54	0,20	29,18
1:0,5	41,59	20,27	2,12	0,62	0,93	0,57	0,21	25,29
1:0,8	43,94	21,43	2,24	0,66	0,98	0,59	0,22	21,07
1:1,0	45,11	21,98	2,30	0,67	1,01	0,61	0,22	18,96
Концентрация фосфорной кислоты 45% P ₂ O ₅								
1:0,3	42,25	20,60	2,17	0,63	0,95	0,57	0,20	24,13
1:0,5	44,04	21,47	2,26	0,66	0,99	0,60	0,20	20,91
1:0,8	45,98	22,41	2,37	0,69	1,03	0,62	0,21	17,42
1:1,0	46,95	22,89	2,41	0,70	1,05	0,64	0,22	15,68

Таблица 4

Влияние ретурности и концентрации фосфорной кислоты на химический состав высушенного монокальцийфосфата

Ретурность	Химический состав, мас. %							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ⁻²	F	
Концентрация фосфорной кислоты 40% P ₂ O ₅								
1:0,3	55,63	27,13	2,84	0,83	1,24	0,75	0,27	
1:0,5	55,64	27,13	2,84	0,83	1,24	0,75	0,27	
1:0,8	55,66	27,13	2,84	0,83	1,24	0,75	0,27	
1:1,0	55,65	27,13	2,84	0,83	1,24	0,75	0,27	
Концентрация фосфорной кислоты 45% P ₂ O ₅								
1:0,3	55,65	27,14	2,84	0,83	1,24	0,75	0,25	
1:0,5	55,67	27,14	2,84	0,83	1,24	0,75	0,25	
1:0,8	55,68	27,14	2,84	0,83	1,24	0,75	0,25	
1:1,0	55,66	27,14	2,84	0,83	1,24	0,75	0,25	

P₂O₅, с 20,60% до 22,89% CaO для концентрации кислоты 45% P₂O₅. Содержание оксидов магния, железа, алюминия, сульфатов, фтора изменяется менее существенно и составляют MgO 2,01-2,41%, Fe₂O₃ 0,59-0,70%, Al₂O₃ 0,88-1,05%, SO₄⁻² 0,54-0,64%, фтора 0,20 – 0,22%, тогда как влажность продуктов составляет в зависимости от ретурности 18,97-29,18% при концентрации кислоты 40% P₂O₅ и 15,68-24,13% при концентрации кислоты 45% P₂O₅.

В таблице 4 приведены результаты влияния ретурности процесса и сушки при температуре 100-110 °С на химический состав монокальцийфосфата.

Из таблицы видно, что сушка пульпы при температуре 100-110 °С позволяет получить монокальцийфосфат с содержанием 55,66-55,68% P₂O₅ и 0,25-0,27% фтора. Содержание оксида кальция составляет 27,13-27,14%, оксида магния 2,84%, окиси алюминия 1,24%, окиси железа 0,83%, SO₄ 0,75.

Заключение

Полученные результаты указывают на то, что, используя обесфторенную и обессульфаченную экстракционную фосфорную кислоту из фосфоритов Центральных Кызылкумов, можно получить обесфторенный монокальцийфосфат с содержанием фтора 0,25-0,27%. Для этого необходимо использовать упаренную кислоту с содержанием не менее 40% P₂O₅ при норме 95–110% на образование монокальцийфосфата, смешивать с ретуром в соотношении МКФ:ретур=1(0,5-0,8).

После сушки при температуре 100-110°С получается обесфторенный монокальцийфосфат, содержащий не менее 55,0% P₂O₅ и не более 0,3% фтора.

При этом практически весь фосфор находится в водорастворимой форме, а полученный монокальцийфосфат можно использовать как кормовую добавку для животноводства, птицеводства, рыбоводства.

REFERENCES

1. *O merakh po dal'neyshemu formirovaniyu i povysheniyu innovatsionnoy privilekatel'nosti khimicheskoy promyshlennosti* [On measures to further develop and increase the innovative attractiveness of the chemical industry]. Postanovleniye Prezident Respubliki Uzbekistan № PP-4265 ot 03.04.2019 g.
2. *O dopolnitel'nykh merakh po dal'neyshemu razvitiyu rybovodcheskoy otrasli* [On additional measures for the further development of the fish industry]. Postanovleniye Prezident Respubliki Uzbekistan № PP-4005 ot 06.11.2018 g.
3. Melikulova G.E. *Razrabotka tekhnologii kormovykh fosfatov ammoniya i kal'tsiya iz fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov. PhD diss.* [Development of technology of ammonium and calcium feed phosphates from phosphorites of Central Kyzylkum. Diss. PhD], Tashkent, 2018. 122 p.
4. Mirzakulov Kh.Ch., Usmanov I.I., Sadikov B.B., Volinskova N.V., Melikulova G.E., Umarov Sh.I. *Sposob polucheniya kormovogo pretsipitata* [The method of obtaining feed precipitate]. Patent UZ, № 05054, 2015.
5. Myrzakhetmetova B.B., Besterekov U.B., Petropavlovskiy I.A., Polucheniye dvoynogo superfosfata iz fosforitov Kokdzhon i Koks zhidkofaznym metodom. [Obtaining of double superphosphate from Kokdzhon and Koks phosphates by the liquid-phase method]. *Ob'yedinennyi nauchnyy zhurnal*, 2012. no 2. pp. 60-64.
6. Hamdi M., Sola-Oriol D., Franco-Rossello R., Aligue-Alemayn R., Perez J.F. Comparison of how different feed phosphates affect performance, bone mineralization and phosphorus retention in broilers. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2017, vol. 15, no. 3, pp. 48-54.
7. Alimov U.K., Namazov SH.S., Seytnazarov A.R., Beglov B.M. Tsirkulyatsionnyy sposob polucheniya dvoynogo superfosfata iz fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov. [Circulation method of producing double superphosphate from phosphorites of Central Kyzylkum]. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2013, no 8, pp. 375-381.
8. Alimov U.K., Namazov SH.S., Reymov A.M., Kaymakova D.A. Tsiklicheskiy sposob pererabotki mytogo obozhzhennogo fosfokonsentrata fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov v dvoynoy superfosfat [Cyclic method of processing washed burned phosphoconcentrate of phosphorites of Central Kyzylkum into double superphosphate]. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2015, no 1, pp. 4-10.
9. Safronova T.V., Putlyayev V.I., Andreev M.D., Filippov Y.Y., Knotko A.V., Shatalova T.B., Evdokimov P.V. Synthesis of calcium phosphate powder from calcium lactate and ammonium hydrogen phosphate for the fabrication of bioceramics. *Inorganic materials*. 2017, vol. 53, no 1, pp. 859-868.
10. O'z DSt 2825:2014. Phosphate Production. General technical conditions. Tashkent, Uzstandart Publ., 2014. 11 p. (in Uzbek)
11. Levin B.V., Grinevich A.V., Moshkova V.I. [Current status and development prospects of the production of purified phosphoric acid in Russia]. *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konfrentsiya* [International Scientific and Practical Conference]. Saint Petersburg, 2004, pp. 119-129.
12. Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilin A.P. *Konsentrirovaniye i ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloti* [Concentration and purification of phosphoric acid extraction]. Ivanovo. Ivanovo State Univ. of Chem. Tech. Publ., 2007. 304 p.
13. Xujamkulov S.Z. *Razrabotka texnologii obesforivaniya ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty iz termokonsentrata Tsentral'nykh Kyzylkumov s polucheniym floridov natriya i kal'tsiya. Diss. dokt. tekhn. nauk* [Development of technology for defluorination of extraction phosphoric acid from the thermoconcentrate of Central Kyzylkum with obtaining sodium and calcium fluorides. Dr. techn. sci. diss.]. Tashkent, 2009. 135 p.
14. Kelman F.N., Brutskus E.B., Osherovich R.I. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoy kisloty I fosfornykh udobreniy* [Analysis methods for controlling the production of sulfuric acid and phosphate fertilizers]. Moscow, Statchem Publ., 1982. 352 p.
15. Vinnik M.M., Urbanov L.N. e a. *Metody analiza fosfatnogo syrya, fosfornykh i kompleksnykh udobreniy, kormovykh fosfatov* [Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates]. Moscow, Chemistry Publ., 1975. 218 p.
16. Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. – Moscow, Chemistry Publ., 1970. 360 p.
17. Mirzakulov KH.CH., Shaymardanova M.A., Melikulova G.E., Khuzhamkulov S.Z. Issledovaniye protsessa polucheniya obesforennoy monokal'tsiyfosfata iz fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov [Researcher of the process obtaining defluorinated monocalcium phosphate from phosphorites of Central Kyzylkum]. *Universum. Technical science: electron. scienc. journ.*, 2018, no. 8 (53). (In Russ.) URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6278>.