

**ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES**

Научная статья

УДК 661.632.2:631.841.1

DOI: 10.26730/1999-4125-2024-2-14-23

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФОСФОРНОГО УДОБРЕНИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЕМ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

Самедов Мухтар Мамед оглы^{1*}, Азизов Руфат Эйваз оглы¹,
Юсубов Фахраддин Вели оглы², Мамедова Айнуур Алим кызы¹,
Алиева Саадат Герай кызы¹, Джавадова Садегюл Гасан кызы¹

¹Сумгаитский государственный университет²Азербайджанский технический университет

* для корреспонденции: Muxtar.Semedov@sdu.edu.az

Аннотация.

Рассматриваются возможности улучшения физико-химических свойств фосфорного удобрения, полученного с применением интенсифицирующей добавки – гидросульфата аммония. Непрерывный прогресс химической промышленности требует создания принципиально новых, более современных, экономичных и экологически приемлемых методов, а также интенсификации существующих классических процессов по производству минеральных удобрений. Поэтому проведение теоретических и экспериментальных исследований для разработки высокоэффективных, ресурсосберегающих и экологически чистых технологических систем является одной из приоритетных задач современной химической технологии, и актуальность решения этих задач не представляет сомнений. Целью настоящего исследования является определение фазового состава фосфорного удобрения, полученного разложением фторапатита серной кислотой в присутствии раствора NH_4HSO_4 , и определение условия увеличения твердой фазы в реакционной массе. Проведение систематических теоретических и экспериментальных исследований процесса разложения природных фосфатов серной кислотой с применением интенсифицирующей добавки гидросульфата аммония и переработки природных фосфатов в фосфорсодержащие удобрения, обогащенные дополнительными питательными элементами, а также создание новых эффективных методов получения минеральных удобрений представляется перспективным направлением в технологии минеральных удобрений. Определение температурных и концентрационных условий сернокислотного разложения фторапатита серной кислотой в присутствии гидросульфата аммония позволило уточнить особенности выделения и взаимопревращения модификаций сульфата кальция. На основе экспериментальных данных растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 100°C построена диаграмма растворимости и определены области кристаллизации фосфатов кальция и аммония. Определено оптимальное соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, некоторое увеличение массы твердой фазы и модификация полученного продукта дополнительным питательным элементом – азотом, связанная с образованием кристаллов дигидрофосфата аммония. Установлено, что при выборе температурных и концентрационных условий

**Информация о статье**

Поступила:

10 февраля 2024 г.

Одобрена после

рецензирования:

15 мая 2024 г.

Принята к публикации:

29 мая 2024 г.

Опубликована:

13 июня 2024 г.

Ключевые слова:

диагностика технического
фосфорные удобрения,
интенсифицирующие добавки,
фазовый состав, изотерма
растворимости, питательные
элементы

сернокислотного разложения природных фосфатов в присутствии гидросульфата аммония необходимо осуществлять этот выбор с учетом особенностей выделения в твердую фазу кристаллов кальций-дигидрофосфатов и аммоний-дигидрофосфатов, а также взаимопревращений модификаций сульфата кальция.

Для цитирования: Самедов М.М., Азизов Р.Э., Юсубов Ф.В., Мамедова А.А., Алиева С.Г., Джавадова С.Г. Определение фазового состава фосфорного удобрения, полученного разложением апатитового концентрата серной кислотой в присутствии интенсифицирующих добавок // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2024. № 2 (162). С. 14-23. DOI: 10.26730/1999-4125-2024-2-14-23, EDN: ILTSAH

Введение. Основной тенденцией развития мирового производства и потребления минеральных удобрений в настоящее время является повышение концентрации основных веществ, т.е. питательных элементов в удобрениях. Одновременно с этим уделяется большое внимание повышению эффективности минеральных удобрений, в том числе за счет регулирования отдачи питательных элементов. Одним из таких направлений является получение удобрений с высокой механической прочностью гранул и с регулируемой растворимостью или диффузией в почве. Известно, что сельскохозяйственные культуры в основном нуждаются в питательных элементах: фосфоре, азоте и калии, которые являются составными частями различных ферментов, гормонов и многочисленных органо-минеральных комплексов. Многочисленными исследованиями установлено, что фосфор и азот способствуют лучшему росту и развитию растений, выполняют различные функции в процессах фотосинтеза, дыхания, синтеза углеводов, белков, жиров, витаминов, регуляторов роста, оказывают существенное влияние на поступление воды и других питательных элементов в организм растений. Фосфор усваивается растениями и перерабатывается ими в фосфорсодержащие белковые соединения, он способствует повышению морозостойкости растений и улучшению качества урожая. Кроме того, фосфор входит в состав ряда других органических соединений, играющих важную роль в развитии растений. Питание растений фосфором, как правило, происходит за счет солей ортофосфорной кислоты. В растениях основная часть фосфорной кислоты может накапливаться в виде минеральных солей (кальция, калия, магния). Азот входит в состав всех аминокислот, из которых построена молекула белка. Этот факт делает понятным исключительно большое значение азота для растений, так как белковые вещества являются главной составной частью протоплазмы. Азот входит также в состав хлорофилла, принимающего участие в таком важнейшем процессе, как фотосинтез [1-2]. Поэтому в ближайшие десятилетия в мировой практике

намечается расширение ассортимента минеральных фосфорсодержащих удобрений и обогащение их различными питательными элементами [3]. В настоящее время в промышленности минеральных удобрений особую значимость и остроту приобрели в основном три существенные проблемы, тесно связанные между собой и требующие решения: это экологическая безопасность производства и применение удобрений, повышение качества продуктов, главным образом их физических свойств, и создание принципиально новых технологических систем переработки фосфатов, обеспечивающих высокий уровень энерго- и ресурсосбережения. Экологическое возмущение среды от производства минеральных удобрений обусловлено, во-первых, образованием огромных количеств твердых отходов, а во-вторых, выделением больших объемов загрязненных газов и сточных вод. Задача использования твердых отходов решается на протяжении многих лет, и к настоящему времени разработаны вполне приемлемые способы утилизации [4-6]

Перспектива развития производства и расширения области применения фосфорных удобрений выдвигает на первый план не только введение в действие новых мощностей, но и усовершенствование существующих процессов [7-8].

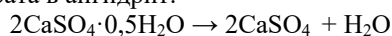
В этой связи использование промышленных отходов, содержащих гидросульфат аммония, в процессе сернокислотного разложения природных фосфатов является ресурсоматериалосберегающей технологией, и актуальность применения такого процесса в производстве фосфорного минерального удобрения не представляет сомнений.

В литературе имеется достаточно сведений [9] по влиянию добавки сульфата аммония на процесс разложения природных фосфатов серной кислотой и на физико-химические характеристики полученного продукта. Однако в научно-технической литературе недостаточно освещено определение фазового состава фосфорного удобрения, полученного сернокислотным разложением природных фосфатов в присутствии гидросульфата аммония.

Экспериментальная часть. Полученные ранее данные о растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$, при температуре 95–115°C [10–11], а также метод графического, физико-химического анализа, расчет фазового состава суперфосфата, разработанный М.Л. Чепелевским [12], использовали для анализа и расчета состава фосфатной части фосфорного удобрения, полученного с добавкой гидросульфата аммония [13].

Процесс разложения природных фосфатов серной кислотой в присутствии добавки гидросульфата аммония протекает в две стадии. Первая стадия процесса разложения апатита начинается при смещении реагентов и заканчивается через 30–40 мин. По мере кристаллизации CaSO_4 реакционная масса постепенно затвердевает в результате образования структурной сетки из микрокристаллов сульфата кальция, заполненной большим количеством жидкой фазы.

Схватывание реакционной массы происходит еще до полного израсходования серной кислоты, в присутствии которой образование дигидрофосфата кальция не происходит. Поэтому причиной затвердевания массы является кристаллизация сульфата кальция и дигидрофосфата аммония. Этому способствует также перекристаллизация сульфата кальция из полуhydrата в ангидрит:



Это объясняется тем, что в указанных условиях наименее растворимой формой является CaSO_4 . В других условиях в вызревшем фосфорном удобрении при 15–25°C сульфат кальция в ангидритной форме является метастабильным, но переход его в стабильную дигидратную форму ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) замедляется. Фазовое превращение $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в CaSO_4 идет при растворении метастабильного полуhydrата в жидкой фазе с образованием пересыщенного раствора и кристаллизацией из него CaSO_4 . С повышением концентрации кислоты и температуры интенсивность растворения $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизация CaSO_4 возрастает. Установлено, что в готовом фосфорном удобрении кальций присутствует в основном в виде безводного CaSO_4 и в небольшом количестве в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [14].

На первой стадии процесс диффузии протекает интенсивно, в результате чего ионы водорода легко достигают поверхности природного фосфата, реагируют с ним, а продукты свободно проходят в раствор. Скорость процесса определяется в основном активностью ионов водорода и растворимостью продуктов реакции.

Известно [15], что при разложении природных фосфатов серной кислотой

растворение зерен сначала протекает в ненасыщенном продуктах реакции растворе, а затем в растворе, насыщенном фосфатами и сульфатами кальция, и сопровождается кристаллизацией этих солей на поверхности зерен фосфата.

Основой для выбора технологических параметров процессов сернокислотного разложения природных фосфатов являются свойства системы $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, в которой сульфат кальция может существовать в трех формах: безводный ангидрит (CaSO_4), полуhydrат ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и дигидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Температурные и концентрационные области кристаллизации указанных форм сульфата кальция определяются соотношениями их растворимостей в фосфорной кислоте или соотношениями давлений паров воды над раствором и давлений диссоциации обратимых реакций превращения гипса в полуhydrат или ангидрит и полуhydrата в ангидрит [16].

Установлено, что с увеличением содержания фосфорной кислоты растворимости всех трех модификаций сначала возрастают, достигают максимума при 16–22% P_2O_5 , а затем уменьшаются. Минимальной растворимостью при 80°C обладает ангидрит, который является равновесной твердой фазой. Метастабильный гипс в растворах, содержащих менее 33,3% P_2O_5 , превращается непосредственно в ангидрит, в более концентрированных растворах сначала происходит конверсия гипса в менее растворимый полуhydrат, после чего последний дегидратируется до ангидрита. Эти превращения протекают путем постепенного растворения менее стабильной фазы и одновременной кристаллизации из растворов более стабильной [17] фазы.

Вторая стадия процесса начинается в период камерного вызревания и продолжается при хранении продукта на складе в течение длительного времени, т.е. 6–25 суток в зависимости от состава сырья, режима производства и от условий дозревания [14].

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что это качественное изменение состава раствора, которое можно ожидать при проведении параллельно с разложением процесса конверсии фосфата кальция гидросульфатом аммония, которое благоприятствует ускорению процесса взаимодействия фторапатита с фосфорной кислотой вследствие поддержания градиента концентраций по иону кальция на высоком уровне, а также повышению активности водородных ионов. Результаты экспериментального исследования влияния сульфат-иона при введении его в реакционную среду в процессе разложения природного

Таблица 1. Состав фосфатного комплекса камерного фосфорного удобрения, полученного с применением добавки гидросульфата аммония (концентрация серной кислоты – 63% H₂SO₄; температура t=100°C)

Table 1. Composition of the phosphate complex of chamber phosphorus fertilizer obtained using the addition of ammonium hydrogen sulfate (sulfuric acid concentration –63% H₂SO₄; temperature t=100°C)

Количество добавки 40%-ного раствора гидросульфата аммония, % от массы серной кислоты	Состав жидкой фазы камерного фосфорного удобрения, % (масс.)			Состав фосфатного комплекса жидкой фазы % (масс.)		Содержание в фосфатном комплексе %, (масс.)		Доля кристаллов кальций- и аммоний дигидрофосфатов
	CaO	P ₂ O ₅	NH ₃	CaO	P ₂ O ₅	Твердая фаза	Жидкая фаза	
0	5,3	43,7	-	6,4	47,5	68,3	31,7	0,085
8	4,9	43,1	0,78	6,2	47,1	69,7	30,3	0,138
12	4,7	42,8	1,14	6,0	46,8	70,8	29,2	0,159
16	4,5	42,6	1,30	5,7	46,5	71,5	28,5	0,175

фосфата серной кислотой показали, что скорость взаимодействия фосфата с серной кислотой возрастает. Этот вывод сделан на основании результатов анализа по степени разложения фторапатита в фосфорном удобрении восьмисуточного дозревания, при этом в твердую фазу наряду с кальций дигидрофосфатом также кристаллизуется аммоний дигидрофосфат. Поэтому состав жидкой фазы является равновесным с выделяющимися твердыми фазами.

Резкое замедление разложения природных фосфатов растворами фосфорной кислоты на второй стадии процесса объясняется блокировкой поверхности зерен фосфата тонкой труднопроницаемой пленкой, состоящей из мелких кристаллов сульфата и гидрофосфата кальция. С точки зрения механизма обменной диффузии в этом случае прекращается разложение фосфата вследствие того, что при повышении температуры растворимость падает на стадии кристаллизации продуктов реакции, концентрация ионов кальция у поверхности раздела фаз становится меньше, чем в объеме раствора и, следовательно, обменной диффузии между ионами водорода и кальция не происходит. Аналогично при разложении фосфата в условиях совместной кристаллизации дигидро- и гидрофосфатов кальция процесс прекращается вследствие уменьшения растворимости CaHPO₄ и увеличения степени гидролиза дигидрофосфата кальция при повышении температуры [18].

Из изложенного следует, что разложение апатитового концентрата серной кислотой в присутствии гидросульфата аммония можно провести с достаточной полнотой только в условиях кристаллизации из раствора во второй стадии процесса однозамещенного фосфата кальция и дигидрофосфата аммония. При кристаллизации из раствора гидрофосфата кальция или смеси кристаллов CaHPO₄ и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O разложение фосфата

затрудняется. Этот вывод имеет научно-практическое значение, так как позволяет на основе диаграммы растворимости системы CaO-P₂O₅-H₂O рассчитать в заданных условиях максимальную степень разложения апатитового концентрата и наметить пути дальнейшего совершенствования производства фосфорного удобрения.

Исходя из того, что в фосфорном удобрении, полученном с применением гидросульфата аммония, наряду с кальций дигидрофосфатом также присутствует аммоний дигидрофосфат, необходимо уточнить фазовый состав фосфорного удобрения. С этой целью состав жидкой и твердой фазы рассчитывали по известной формуле [18].

Состав фосфатного комплекса и доля кристаллов дигидрофосфата кальция и аммония представлены в Таблице 1.

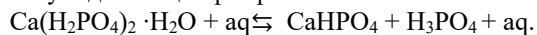
Как видно из Таблицы 1, в фосфорном удобрении, полученном с добавкой гидросульфата аммония, доля кристаллов кальций дигидрофосфата больше, чем в фосфорном удобрении, полученном обычным способом (без добавки), при этом с увеличением добавки увеличивается доля кристаллов кальций дигидрофосфата.

Это объясняется тем, что при использовании гидросульфата аммония в процессе получения фосфорного удобрения наряду с кальций дигидрофосфатом образуется и аммоний дигидрофосфат, что способствует увеличению доли кристаллов в твердой фазе.

Из изложенного следует, что в процессе получения фосфорного удобрения 8–16%-ная (от массы серной кислоты) добавка раствора гидросульфата аммония является возможной и целесообразной, при этом увеличивается доля кристаллов дигидрофосфата кальция и аммония, что улучшает физико-химические свойства и придает готовому продукту большую рассыпчатость и пористость, а также обогащает

его дополнительным питательным элементом-азотом.

Известно, что кальций дигидрофосфат инконгруэнтен по отношению к насыщенным им водным растворам [17,19]. При взаимодействии с водой он разлагается на свободную фосфорную кислоту и дикальцийфосфат:



Степень разложения зависит от относительного количества соли и воды. Поэтому о растворимости кальций дигидрофосфата можно говорить лишь условно. Постоянным является только то количество воды, которое необходимо для перевода определенного количества соли в раствор при данной температуре.

С целью определения области кристаллизации фосфатов кальция и аммония построили диаграмму растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 100°C (Рис. 1).

Как видно из рисунка, в области кристаллизации кальций-дигидрофосфатов и кальций-гидрофосфатов одновременно кристаллизуется и аммоний-дигидрофосфат, который определен экспериментальными данными, приведенными в Таблице 2. Инконгруэнтность раствора по отношению к кальций дигидрофосфату иллюстрируется положением луча растворения (на схеме она

показана пунктирной линией), проведенного из точки, соответствующей чистой воде, т.е. от начала координат с точкой составов солей. Луч растворения расположен вне поля кристаллизации чистого кальций дигидрофосфата. В левой части диаграммы он проходит через поле кристаллизации CaHPO_4 , а в правой – через поле кристаллизации смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaHPO}_4$.

Вывод. Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что при получении фосфорного удобрения с применением NH_4HSO_4 оптимальным отношением $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ следует считать значение не более 0,3, а температуру – в пределах $100-120^\circ\text{C}$. При этом в твердую фазу кристаллизуются фосфаты кальция и аммония. Выбор температурных и концентрационных условий сернокислотного разложения природных фосфатов в присутствии NH_4HSO_4 необходимо осуществлять с учетом особенностей выделения в твердую фазу кристаллов кальций-дигидрофосфатов и аммоний-дигидрофосфатов, а также взаимопревращений модификаций сульфата кальция. Проведенными исследованиями установлено, что в фосфорном удобрении, полученном с применением интенсифицирующих добавок, совместно с дигидрофосфатом кальция также присутствует и

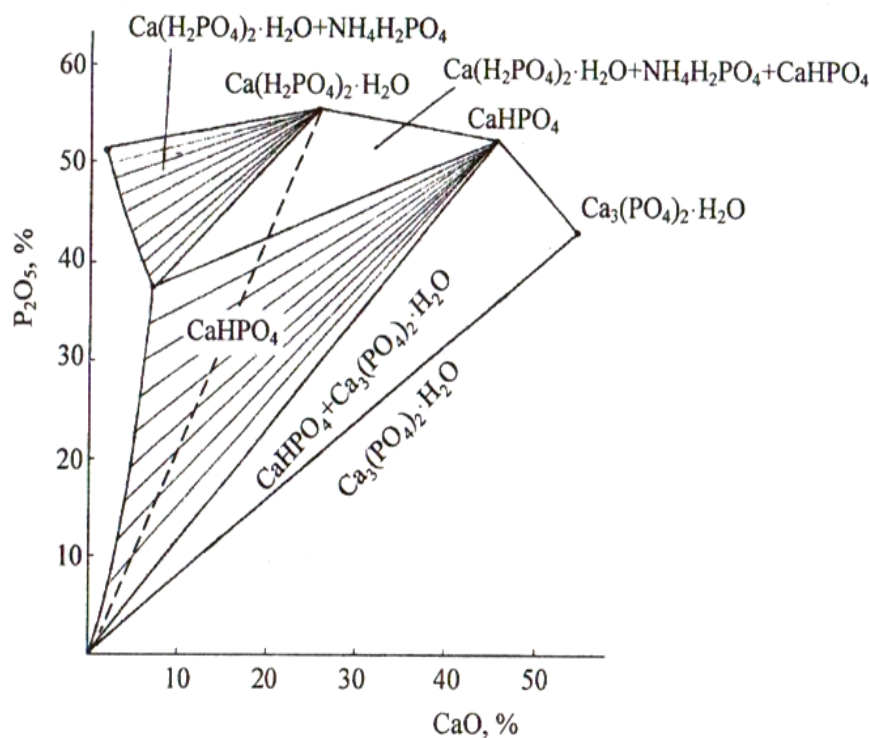


Рис. 1. Изотерма растворимости и области кристаллизации солей в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 100°C

Fig. 1. Solubility isotherm and salt crystallization regions in the $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ system at a temperature of 100°C

Таблица 2. Данные по растворимости в системе CaO–P₂O₅–NH₃–H₂O при температурах 100, 110, 120^oC; мольное отношение NH₃:H₃PO₄ =0,3Table 2. Data on solubility in the CaO–P₂O₅–NH₃–H₂O system at temperatures of 100, 110, 120^oC; molar ratio NH₃:H₃PO₄ =0.3

№ n/n	Равновесный состав жидкой фазы, масс. %				Состав твердой фазы
	P ₂ O ₅	NH ₃	CaO	H ₂ O	
100 ^o C					
1	9,48	0,7	1,23	88,59	CaHPO ₄ + NH ₄ H ₂ PO ₄
2	14,10	1,41	1,89	82,60	
3	18,85	2,14	2,40	76,61	
4	23,56	2,86	3,08	70,50	
5	28,22	3,56	3,58	64,64	
6	32,77	4,28	4,09	58,86	
7	37,33	4,97	4,54	53,16	
8	41,98	5,69	3,78	48,55	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O+ NH ₄ H ₂ PO ₄
9	46,57	6,39	2,57	44,47	
10	52,68	7,10	1,60	38,62	
110 ^o C					
1	9,49	0,71	1,00	88,80	CaHPO ₄ + NH ₄ H ₂ PO ₄
2	14,17	1,40	1,53	82,90	
3	19,02	2,13	2,13	76,72	
4	23,68	2,88	2,60	70,84	
5	28,33	3,54	3,20	64,93	
6	32,89	4,26	3,70	59,15	
7	37,44	4,92	4,21	53,43	
8	42,02	5,63	4,56	47,79	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O+ NH ₄ H ₂ PO ₄
9	46,49	6,38	3,56	43,57	
10	52,14	6,99	2,00	38,87	
120 ^o C					
1	9,48	0,70	0,89	88,93	CaHPO ₄ + NH ₄ H ₂ PO ₄
2	14,16	1,41	1,34	83,09	
3	19,01	2,16	2,07	76,76	
4	23,70	2,85	2,36	71,09	
5	28,32	3,55	3,02	65,11	
6	32,87	4,27	3,56	59,30	
7	37,45	4,97	4,06	53,52	
8	42,05	5,70	4,57	47,68	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O+ NH ₄ H ₂ PO ₄
9	46,46	6,39	3,38	43,77	

дигидрофосфат аммония, что обеспечивает обогащение полученного продукта дополнительным питательным элементом – азотом.

Список литературы

1. Прянишников Д. Н. Азот в жизни растений и в земледелии. М. : АН СССР, 1985. 140 с.
2. Прянишников Д. Н. Избранные сочинения. Т. 1. Агрохимия. М. : Сел. Хоз. Лит., 1982. 230 с.
3. Алиев Ш. Т. Вопросы развития химической промышленности Азербайджанской Республики //

Химическая промышленность сегодня. 2010. № 8. С.5–8.

4. Черненко Ю. Д., Классен П. В., Коршунов В. В. и др. Состояние и перспективы развития производства и потребления фосфорсодержащих удобрений // Химическая промышленность сегодня. 2000. № 8. С.3–6.
5. Келбалиев Г. И., Манафов М. Р. Массоперенос в процессах сушки пористых тел // Инж. физич. журнал. 2009. Т. 82. № 5. С. 1–5.
6. Кувшинников И. М., Казак В. Г., Кузнецов А. А. Современные проблемы

производства фосфорсодержащих удобрений [Создание технологических систем нового поколения] // Химическая промышленность. 1992. № 6. С. 20–22.

7. Таджиев С. М., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. Разработка технологии простого суперфосфата из фосфоритов Ташкура поточным методом // Химическая промышленность сегодня. 2004. № 4. С. 32–38.

8. Шомин И. П., Классен П. В., Кувшинников И. М., Филиппова Т. С. Влияние физико-механических показателей РК-смесей на свойства гранулированных удобрений // Химическая промышленность. 1976. № 12. С. 903–905.

9. Таран А. Л., Конохова Н. В., Таран Ю. А. [и др.] Проверка адекватности математического описания процесса гранулирования аммиачной селитры с сульфатом аммония в качестве наполнителя в башнях по ходу реального процесса // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 6. С. 39–41.

10. Алосманов М. С., Самедов М. М., Копылев Б. А. [и др.] Исследование растворимости системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 95, 105, 115°C. // Журн. неорган. Химии. 1988. Т. 33. № 10. С. 2700–2703.

11. Samedov M. M. Investigation of solubility of system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ at temperature 95, 105, 115°C / 2nd Chemical Engineering Conference for Colla-borative Research in Eastern Mediterranean/ (mag 20-24), Ankara, 2001, p. 126.

12. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. М. : Госхимиздат, 1968. 272 с.

13. Самедов М. М., Оруджев С. С., Гумбатов М. О. Расчет фазового состава суперфосфата, полученного серноокислотным разложением природных фосфатов в присутствии сульфата аммония / Азерб. хим. журн. 2002. № 2. С. 118–122.

14. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. Эвенчика С. Д., Бродского А. А. М. : Химия, 1987. 646 с.

15. Орехов И. И., Терещенко Л. Я., Смородинов А. В. Исследование скорости взаимодействия апатита с фосфорной кислотой в присутствии солей // Труды СЗПИ, Л. 1969. С. 65–68.

16. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л. : Химия, 1989. 352 с.

17. Орехов И. И., Власова Т. Л. Влияние сульфат-иона на механизм взаимодействия природных фосфатов с фосфорной кислотой // Химическая промышленность. 1975. № 2. С. 755–757.

18. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л., 1972. 464 с.

19. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. Л. : Химия, 1985, 384 с.

© 2024 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Самедов Мухтар Мамед оглы, ученый секретарь, доктор технических наук, профессор, Сумгаитский государственный университет (AZ5008, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, 43-ий квартал), ORCID:0000-0003-3960-5835. Muxtar.Samedov@sdu.edu.az

Азизов Руфат Эуваз оглы, ректор, доктор философии по химическим наукам, доцент.

Сумгаитский государственный университет (AZ5008, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, 43-ий квартал), ORCID:0000-0001-8662-1550. Rufat.Azizov@sdu.edu.az

Юсубов Фахрадин Вели оглы, зав. кафедрой Химической технологии, повторной обработки и экологии, доктор технических наук, профессор, Азербайджанский технический университет, (AZ1148, Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Г. Джавида, 25), ORCID:0000-0002-3496-8947. yusfax@mail.ru

Мамедова Айнур Алим кызы, доктор философии по химическим наукам, доцент кафедры «Химия и методики ее преподавания», Сумгаитский государственный университет, (AZ5008, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, 43-ий квартал), ORCID:0000-0002-3596-1552. aynur.mamedova@sdu.edu.az

Алиева Саадат Гярай кызы, зав. лабораторией кафедры «Химия и методики ее преподавания», Сумгаитский государственный университет, (AZ5008, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, 43-ий квартал), ORCID: 0009-0004-4699-4618. e-mail: sadet.aliyeva@inbox.ru

Джавадова Садегюль Гасан кызы, старший преподаватель кафедры «Химия и методики ее преподавания», Сумгаитский государственный университет, (AZ5008, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, 43-ий квартал), ORCID: 0000-0002-8931-1432 sadagul.cavadova@sdu.edu.az

Заявленный вклад авторов:

Самедов Мухтар Мамед оглы – постановка исследовательской задачи, написание текста;

Азизов Руфат Эуваз оглы – концептуализация исследования и выводы;
Юсубов Фахраддин Вели оглы – обзор соответствующей литературы;
Мамедова Айнур Алим кызы – научный менеджмент;
Алиева Саадат Гярай кызы – сбор и анализ данных по разложению исходного сырья;
Джавадова Садегюль Гасан кызы – сбор и анализ данных по растворимости.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

DETERMINATION OF PHOSPHORUS PHASE COMPOSITION FERTILIZER PRODUCED BY DECOMPOSITION APATITE CONCENTRATE WITH SULFURIC ACID IN PRESENCE OF INTENSIFYING ADDITIVES

Samadov Mukhtar Mammad oglu^{1*}, Azizov Rufat Eyvaz oglu,
Yusubov Fakhreddin Veli oglu², Mammadova Aynur Alim kyzy¹,
Aliyeva Sadat Garay kyzy¹, Javadova Sadagul Hasan kyzy¹

¹Sumgayit State University

²Azerbaijan Technical University

*for correspondence: Muxtar.Semedov@sdu.edu.az

Abstract.

The possibilities of improving the physicochemical properties of phosphorus fertilizer obtained using an intensifying additive, ammonium hydrogen sulfate, are being considered. The continuous progress of the chemical industry requires the creation of fundamentally new, more modern, economical and environmentally acceptable methods, as well as the intensification of existing classical processes for the production of mineral fertilizers. Therefore, carrying out theoretical and experimental research to develop highly efficient, resource-saving and environmentally friendly technological systems is one of the priorities of modern chemical technology and the relevance of solving these problems is beyond doubt. The purpose of this study is to determine the phase composition of phosphorus fertilizer obtained by the decomposition of fluorapatite with sulfuric acid in the presence of an NH_4HSO_4 solution and to determine the condition for increasing the solid phase in the reaction mass. Carrying out systematic theoretical and experimental studies of the process of decomposition of natural phosphates with sulfuric acid using the intensifying additive ammonium hydrosulfate and the processing of natural phosphates into phosphorus-containing fertilizers enriched with additional nutrients and the creation of new effective methods for producing mineral fertilizers seems to be a promising direction in the technology of mineral fertilizers. Determining the temperature and concentration conditions for the sulfuric acid decomposition of fluorapatite with sulfuric acid in the presence of ammonium hydrosulfate made it possible to clarify the features of the isolation and interconversion of calcium sulfate modifications. Based on experimental data on solubility in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system at a temperature of 100°C , a solubility diagram was constructed and the areas of crystallization of calcium and ammonium phosphates were determined. The optimal ratio of $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$, a slight increase in the mass of the solid phase and modification of the resulting product with an additional nutrient element - nitrogen, associated with the formation of ammonium dihydrogen phosphate crystals - were determined. It has been established that when choosing temperature and concentration conditions for sulfuric acid decomposition of natural phosphates in the presence of ammonium hydrogen sulfate, it is necessary to take into account the peculiarities of the release of crystals of calcium dihydrogen phosphates and ammonium dihydrogen phosphates into the solid phase, as well as the interconversion of modifications of calcium sulfate.



Article info

Received:

10 February 2024

Accepted for publication:

15 May 2024

Accepted:

29 May 2024

Published:

13 June 2024

Keywords: phosphorus fertilizers, intensifying additives, phase composition, solubility isotherm, nutritional elements

For citation: Samadov M.M., Azizov R.E., Yusubov F.V., Mammadova A.A., Aliyeva S.G., Javadova S.H. Determination of phosphorus phase composition fertilizer produced by decomposition apatite concentrate with sulfuric acid in presence of intensifying additives. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2024; 2(162):14-23. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2024-2-14-23, EDN: ILTSAH

REFERENCES

1. Pryanishnikov D.N. Nitrogen in plant life and agriculture. M.: USSR Academy of Sciences; 1985. 140 p.
2. Pryanishnikov D.N. Selected works. T.I. Agrochemistry. M.: Sat. Household Lit.; 1982. 230 p.
3. Aliev Sh.T. Issues of development of the chemical industry of Azerbaijan Republic. *Chemical industry today*. 2010; 8:5–8.
4. Chernenko Yu.D., Klassen P.V., Korshunov V.V. etc. Status and development prospects production and consumption of phosphorus-containing fertilizers. *Chemical industry today*. 2000; 8:3–6.
5. Kelbaliev G.I., Manafov M.R. Mass transfer in drying processes of porous bodies. *Ing. physical Magazine*. 2009; 82(5):1–5.
6. Kuvshinnikov I.M., Kazak V.G., Kuznetsov A.A. Modern production problems phosphorus-containing fertilizers [Creation of new generation technological systems]. *Chemical industry*. 1992; 6:20–22.
7. Tadzhiyev S.M., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Development of technology for simple superphosphate from Tashkur phosphorites using the in-line method. *Chemical industry today*. 2004; 4:32–38.
8. Shomin I.P., Klassen P.V., Kuvshinnikov I.M., Filippova T.S. The influence of physics mechanical indicators of RA mixtures on the properties of granular fertilizers. *Chemical industry*. 1976; 12:903–905.
9. Taran A.L., Konokhova N.V., Taran Yu.A. etc. Checking the adequacy of the mathematical descriptions of the process of granulating ammonium nitrate with ammonium sulfate as filler in towers during the actual process. *Chemical industry Today*. 2011; 6:39–41.
10. Alosmanov M.S., Samedov M.M., Kopylev B.A. [et al.] Study of the solubility of the CaO-P₂O₅-NH₃-H₂O system at 95, 105, 1150C. *Journal inorganic Chemistry*. 1988; 33(10):2700–2703.
11. Samedov M.M. Investigation of solubility of system CaO-P₂O₅-NH₃-H₂O at temperature 95,105, 115⁰ C / 2nd Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in EasternMediterranean / (mag 20-24) Ankara. 2001. P. 126.
12. Chepelevetsky M.L., Brutskus E.B. Superphosphate. Physico-chemical fundamentals production. M.: Goskhimizdat, 1968, 272 p.
13. Samedov M.M., Orujev S.S., Gumbatov M.O. Calculation of the phase composition of superphosphate, obtained by sulfuric acid decomposition of natural phosphates in the presence of sulfate ammonium. *Azerbaijan. chem. zhurn*. 2002; 2:118–122.
14. Technology of phosphorus and complex fertilizers. Ed. Evenchika S.D., Brodsky A.A. M.: Chemistry; 1987. 646 p.
15. Orekhov I.I., Tereshchenko L.Ya., Smorodinov A.V. Speed Research interaction of apatite with phosphoric acid in the presence of salts. *Proceedings of SZPI. L.*, 1969. Pp. 65–68.
16. Pozin M.E. Technology of mineral fertilizers. L.: Chemistry; 1989. 352 p.
17. Orekhov I.I., Vlasova T.L. Influence of sulfate ion on the interaction mechanism natural phosphates with phosphoric acid. *Chemical industry*. 1975; 2:755–757.
18. Viktorov M.M. Graphic calculations in the technology of inorganic substances. L., 1972. 464 p.
19. Pozin M.E., Zinyuk R.Yu. Physico-chemical foundations of inorganic technology. L.: Chemistry; 1985. 384 p.

© 2024 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Samadov Mukhtar Mammad oglu, scientific secretary, Doctor of Technical Sciences, Professor, Sumgait State University (AZ5008, Republic of Azerbaijan, Sumgait city, 43rd quarter), Muxtar.Semedov@sdu.edu.az

Azizov Rufat Eyvaz oglu, rector, Doctor of Philosophy in Chemical Sciences, Associate Professor, Sumgait State University, AZ5008, Republic of Azerbaijan, Sumgait city, 43rd quarter Rufat.Azizov@sdu.edu.az

Yusubov Fakhraddin Veli oglu, Head of the Department of Chemical Technology, Reprocessing and Ecology, Doctor of Technical Sciences, Professor, Azerbaijan Technical University, (AZ1148, Republic of Azerbaijan, Baku, G. Javid Ave., 25). faxyus@mail.ru

Mammadova Aynur Alim kyzy, Doctor of Philosophy in Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of “Chemistry and Methods of Its Teaching” Sumgait State University, (AZ5008, Republic of Azerbaijan, Sumgait city, 43rd quarter) aynur.mamedova@sdu.edu.az

Aliyeva Sadat Garay kyzy, head of the laboratory of the department “Chemistry and methods of teaching it”,

Sumgayit State University (SSU), AZ5008, Republic of Azerbaijan, Sumgait city, 43rd quarter, e-mail: sadet.aliyeva@inbox.ru

Javadova Sadagul Hasan kyzy, senior lecturer, department of “Chemistry and methods of teaching it” Sumgait State University, (AZ5008, Republic of Azerbaijan, Sumgait city, 43rd quarter) sadagul.cavadova@sdu.edu.az

Contribution of the authors:

Samedov Mukhtar Mammad oglu – statement of the research problem, writing the text.

Azizov Rufat Eyvaz oglu – conceptualization of the study and conclusions.

Yusubov Fakhraddin Veli oglu – review of relevant literature.

Mammadova Aynur Alim kyzy – scientific management.

Aliyeva Sadat Garay kyzy – collection and analysis of data on the decomposition of raw materials.

Javadova Sadagul Hasan kyzy – collection and analysis of data on the solubility.

All authors have read and approved the final manuscript.

