

## ПЕРЕРАБОТКА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИТОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

**Шамшидинов Исраилжон Тургунович**

доц. Наманганского инженерно-педагогического института,  
160103, Республика Узбекистан, г. Наманган, проспект Мингчинор, ул. Завкий, 10  
E-mail: [israiljon2010@mail.ru](mailto:israiljon2010@mail.ru)

**Мирзакулов Холтура Чориевич**

проф. Ташкентского химико-технологического института,  
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32

**Мамуров Баходир Араббоевич**

соискатель Наманганского инженерно-педагогического института,  
160103, Республика Узбекистан, г. Наманган, проспект Дустлик, 12

## PROCESSING MAGNESIUM CONTENTS PHOSPHORITES TO EXTRACTION PHOSPHORIC ACID

**Israiljon Shamshidinov**

associate professor of Namangan engineer-pedagogical institute,  
160103, Republic of Uzbekistan, Namangan town,  
prospectus Mingchinor, Zavkiy st., 10

**Kholtura Mirzakulov**

professor of Tashkent institute of chemical technology,  
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

**Bakhodir Mamurov**

researcher of Namangan engineer-pedagogical institute,  
160103, Republic of Uzbekistan, Namangan town, prospectus Do'stlik, 12

### АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований по переработке магнийсодержащих фосфоритов Центральных Кызылкумов на экстракционную фосфорную кислоту в дигидратном режиме. Показано влияние содержания оксида магния в жидкой фазе сернокислотной пульпы на различные показатели производства ЭФК. Показано, что с уменьшением содержания MgO в жидкой фазе пульпы с 2,30 % до 0,74 % содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в оборотном растворе повышается с 15,76 % до 17,30 %. При этом содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в продукционной кислоте повышается с 21,20 % до 21,88 %, а затем снижается до 20,55 %. Скорость фильтрации при снижении содержания MgO в жидкой фазе пульпы с 2,30 % до 1,25 % повышается с 540,67 до 810,22 кг/м<sup>2</sup>·ч. При дальнейшем снижении содержания MgO в системе до 0,74 % скорость фильтрации снижается до 659,21 кг/м<sup>2</sup>·ч. Снижение содержания магния в жидкой фазе пульпы приводит и к повышению степени разложения фосфатного сырья. С уменьшением содержания MgO с 2,30 % до 1,52-1,25 % степень разложения повышается с 95,4 % до 97,5–98,9 %, а коэффициенты извлечения и выхода достигают 95,8–97,5 % и 94,8–96,8 % соответственно. Установлено, что оптимальным содержанием MgO в жидкой фазе экстракционной пульпы является 1,16–1,25 %. При уменьшении и увеличении содержание MgO в системе ухудшаются технологические показатели производства ЭФК.

### ABSTRACT

Results of researches on processing magnesium contents phosphorites of Central Kyzylkum to extraction phosphoric acid in dehydrate mode are resulted. Influence of contents magnesium oxide in liquid phase sulfuric acid pulps to various indicators of manufacture EFA is shown. It is shown, that with decreasing contents of MgO in liquid phase of pulp from 2,30% to 0,74 % contents of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in recirculated solution raises from 15,76 % to 17,30 %. Thus contents of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in productional acid raises from 21,20 % to 21,88 %, and then decreases until 20,55%. Speed of filtration at decrease in contents of MgO in liquid phase of pulp from 2,30 % to 1,25 % raises from 540,67 to 810,22 kg/m<sup>2</sup>hour. At further decrease in contents of MgO in system until 0,74 % speed of filtration decreases to 659,21 kg/m<sup>2</sup>hour. Decrease in the contents of magnesium in liquid phase of pulp results also to increase degree of de-

composition of phosphate raw materials. With reduction contents of MgO from 2,30 % to 1,52-1,25 % degree of decomposition raises from 95,4 % to 97,5-98,9 %, recovery ratio and exit reaches to 95,8-97,5 % and 94,8-96,8 %, accordingly.

It is established, that optimum contents of MgO in liquid phase of extraction pulps are 1,16-1,25 %. At reduction and increase contents MgO in system technological indicators of manufacture EFA are worsen.

**Ключевые слова:** магнийсодержащие фосфориты; экстракционная фосфорная кислота; пульпа; фосфогипс; фильтрация; сульфат кальция.

**Keywords:** magnesium contents phosphorites, extraction phosphoric acid, pulp, phosphor gypsum, filtration, calcium sulfate.

Основным сырьем при производстве фосфорсодержащих удобрений в Узбекистане являются фосфориты Центральных Кызылкумов (ЦК). По содержанию основного компонента фосфора эти фосфориты относятся к бедным. Они практически не пригодны для получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Для получения ЭФК в настоящее время на предприятия поставляется мытый обожженный фосконцентрат (МОФК) с содержанием 26 %  $P_2O_5$ , получаемый путем предварительного обесшламливания, промывки от хлора и прокалки при 850–900 °С, в объеме 716 тысяч тонн в натуральном исчислении. Согласно техническим условиям содержание магния в сырье ограничено и не должно превышать 1,4 %. Однако, согласно данным геологоразведочных работ, в некоторых глубоких пластах фосфатной руды содержание магния превышает 3 %. При интенсивной добыче фосфоритов недалек день поставки на предприятия руды низких пластов с повышенным содержанием соединений магния и низким  $P_2O_5$ .

Известно [11], что хорошо фильтрующийся сульфат кальция образуется в присутствии 1–2 % (по отношению к фосфату) сульфатов магния, цинка, железа, никеля и меди. Повышение содержания магния выше 1,5 %, отрицательно влияет на показатели экстракции фосфорной кислоты.

Исследованием экстракции фосфорной кислоты из апатитового концентрата в присутствии соединений магния показано [6; 7], что степень извлечения  $P_2O_5$  в раствор и фильтрующие свойства осадка улучшаются при низком содержании фосфата магния (1–1,5 % по MgO), степень разложения фосфата и фильтрующие свойства осадка ухудшаются тем больше, чем больше содержание магния в сырье. Абсолютные значения степени разложения фосфата в присутствии 2–3 % MgO на 3–4 % ниже, чем в чистых растворах.

Описаны способы получения ЭФК, в которых используют обратную фосфорную кислоту, предварительно обработанную солями щелочных металлов или катионитом для снижения содержания MgO до 0,2–1,0 масс. % [2; 3].

Поэтому исследования, направленные на получение ЭФК из фосфатного сырья ЦК с повышенным содержанием магния, являются актуальными.

Исследования проводили с небогащенным фосфатным сырьем, состава (масс. %):  $P_2O_5 = 24,80$ ,  $CaO = 52,35$ ;  $MgO = 3,20$ ;  $Al_2O_3 = 0,63$ ;  $Fe_2O_3 = 0,56$ ;  $CO_2 = 14,34$ ;  $F = 2,48$  и нерастворимый остаток =

1,29. Серную кислоту использовали с концентрацией 92,5 %, фосфорную – с содержанием 15,76–17,30 %  $P_2O_5$ . Тонина помола фосфатного сырья (грубый): 0–70 мкм = 8 %, 70–100 мкм = 19,5 %, 100–160 мкм = 24,5 %, 160–200 мкм = 32,0 % и более 200 мкм = 16,0 %.

Опыты проводились на лабораторной модельной установке непрерывного действия, состоящей из двухсекционного экстрактора из нержавеющей стали ЭИ-943 с изолированным электронагревательным слоем, снабженной электромешалками и дозаторами кислот и фосмуки. Производительность установки 150 г по фоссырью, рабочий объем экстракторов 2,5 л.

Разложение фосфорита осуществлялось смесью серной и фосфорной кислот в дигидратном режиме. Система работала без циркуляции пульпы. Перед началом работы экстракторы были заполнены экстракционной пульпой, предварительно полученной в условиях дигидратного режима из стандартного сырья. Скорость перемешивания в первом реакторе составляла 120–140 об./мин., а во втором 80–100 об./мин., продолжительность процесса – 4 часа. Соотношение жидкой и твердой фаз 2,5, избыток сульфат-иона в жидкой фазе в пересчете на  $SO_3$  составлял 3,3–3,5 г/100 мл. Фильтрацию проводили на воронке Бюхнера через фильтроткань при разрежении 0,65  $kg \cdot m^{-2}$ .

Химический анализ сырья, промежуточных и конечных продуктов проводили по известным методам [1; 4; 5; 8-10].

Коэффициент разложения фосфорита определяли по отношению  $CaO:SO_3$  в фосфогипсе:

$$K_{\text{разл.}} = \frac{0,7 \cdot 100}{CaO / SO_3}, \%$$

где 0,7 – теоретическое весовое отношение  $CaO$  к  $SO_3$  в гипсе.

Коэффициент извлечения  $P_2O_5$  в раствор определяли по содержанию общей и водорастворимой  $P_2O_5$  в фосфогипсе:

$$K_{\text{извл.}} = 100 - \frac{(C_{\text{общ.}} - C_{\text{водн.}}) \cdot G_r}{C_{\phi}} \cdot 100, \%$$

где  $C_{\text{общ.}}$  – содержание общей  $P_2O_5$  в фосфогипсе, %;  
 $C_{\text{водн.}}$  – содержание водорастворимой  $P_2O_5$  в фосфогипсе, %;

$C_{\phi}$  – содержание  $P_2O_5$  в фосфате (на абсолютно сухое вещество), %;

$G_r$  – гипсовое число, то есть выход сухого фосфогипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) при расчете по содержанию  $CaO$  в сырье на единицу фосфата.

Коэффициент эффективности отмывки фосфогипса позволяет оценить потери водорастворимой  $P_2O_5$  в отбросном фосфогипсе:

$$K_{отм.} = 100 - \frac{C_{водн.} \cdot G_r \cdot 100}{C_{\phi} \cdot K_{извл.}}, \%$$

Коэффициент технологического выхода, характеризующий степень перехода  $P_2O_5$  из исходного фосфата в фосфорную кислоту, определяли путем умножения коэффициента извлечения  $P_2O_5$  в раствор на коэффициент эффективности отмывки фосфогипса:

$$K_{вых.} = \frac{K_{извл.} \cdot K_{отм.}}{100}, \%$$

Расчет скорости фильтрации производили по формуле:

$$v = \frac{m}{S \cdot t},$$

где  $v$  – скорость фильтрации,  $кг/м^2 \cdot ч$ ,  $m$  – масса влажного фосфоконцентрата,  $кг$ ;  $S$  – площадь фильтруемой поверхности,  $м^2$ ;  $t$  – время фильтрации,  $ч$ .

Полученные результаты лабораторных экспериментов по изучению химического состава ЭФК и экстракционной пульпы в зависимости от содержания магния в системе сведены в таблицу 1. Из табличных данных видно, что с уменьшением содержания  $MgO$  в жидкой фазе пульпы от 2,30 до 0,74 %, содержание  $P_2O_5$  в оборотном растворе изменяется от 15,76 до 17,30 %. Содержание  $SO_3$  составляет от 1,52 до 2,04 г на 100 мл, плотность экстракционной пульпы незначительно уменьшается. С уменьшением содержания  $MgO$  в жидкой фазе пульпы пропорционально снижается и его содержание в продукционной кислоте с 2,30 до 0,74 %, то есть в 3,11 раза. Содержание других нежелательных соединений  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $F$  в получаемой продукционной кислоте уменьшаются, соответственно, в 4,14, 4,05 и 2,30 раза. При этом содержание  $P_2O_5$  в продукционной кислоте вначале повышается с 21,20 до 21,88 %, а при дальнейшем уменьшении содержания  $MgO$  в системе содержание  $P_2O_5$  в продукционной кислоте снижается с 21,36 до 20,55 %. Соответственно, наблюдается изменение скорости фильтрации фосфорнокислотных пульп.

Так, например, с уменьшением содержания  $MgO$  в жидкой фазе пульпы с 2,30 до 1,25 %, скорость фильтрации увеличивается с 540,67 до 810,22  $кг/м^2 \cdot ч$ . При дальнейшем уменьшении содержания  $MgO$  в жидкой фазе пульпы до 0,74 % скорость фильтрации снижается до 659,21  $кг/м^2 \cdot ч$ .

**Таблица 1.**

**Изменение химического состава ЭФК и экстракционной пульпы в зависимости от содержания магния в системе**

Компоненты	Содержание $MgO$ в жидкой фазе пульпы, масс. %						
	2,30	2,16	1,52	1,25	1,16	1,01	0,74
<b>Оборотный раствор фосфорной кислоты</b>							
$P_2O_5$ , %	17,20	17,30	16,23	16,81	16,43	15,76	16,60
$SO_3$ , г/100 мл	2,01	2,04	1,79	1,52	1,70	1,64	1,84
$MgO$ , %	1,80	1,70	1,00	0,55	0,36	0,20	0,10
<b>Экстракционная пульпа</b>							
Плотность ( $\rho$ ), $г/см^3$	1,51	1,51	1,45	1,45	1,44	1,43	1,44
Соотношение Ж:Т	2,60	2,41	2,75	2,62	2,62	2,76	2,72
Скорость фильтрации, $кг/м^2 \cdot ч$	540,67	621,25	740,89	810,22	800,12	725,93	659,21
<b>Продукционная ЭФК</b>							
$P_2O_5$ , %	21,20	21,38	21,67	21,88	21,36	20,68	20,55
$SO_3$ , г/100 мл	3,50	3,42	3,52	3,43	3,36	3,32	3,41
$CaO$ , %	0,42	0,38	0,49	0,52	0,37	0,30	0,31
$MgO$ , %	2,30	2,16	1,52	1,25	1,16	1,01	0,74
$Al_2O_3$ , %	2,40	2,34	0,82	0,38	0,31	0,41	0,58
$Fe_2O_3$ , %	0,85	0,82	0,33	0,26	0,23	0,18	0,21
$F$ , %	1,89	1,94	0,98	0,84	1,05	0,90	0,82
Плотность ( $\rho$ ), $г/см^3$	1,31	1,31	1,22	1,27	1,26	1,25	1,26
Вязкость ( $\eta$ ), спз при 20 °С	5,25	4,75	3,94	3,76	3,31	2,95	3,00

Данные по изменению химического состава фосфогипса и технологических показателей процес-

са разложения с уменьшением ионов магния в системе приведены в таблице 2.

Табличные данные показывают, что уменьшение содержания магния в системе приводит к повышению степени разложения сырья. Так, при содержании MgO в жидкой фазе экстракционной пульпы, равном 2,30 %, степень разложения составляет 95,4 % (за 4 часа взаимодействия), а коэффициенты извлечения ( $K_{извл}$ ) и выхода ( $K_{вых}$ ) составляют 93,6 и

92,6 % соответственно. С уменьшением содержания MgO до 1,52–1,25 % степень разложения повышается до 97,5–98,9 %, а коэффициенты извлечения и выхода достигают 95,8–97,5 % и 94,8–96,8 % соответственно. Дальнейшее уменьшение содержания магния в системе оказывает аналогичное влияние на технологические показатели.

Таблица 2.

**Химический состав фосфогипса и технологические показатели процесса сернокислотного разложения фосфорита в зависимости от содержания в системе ионов магния**

Показатели	Содержание MgO в жидкой фазе пульпы, масс. %						
	2,30	2,16	1,52	1,25	1,16	1,01	0,74
Содержание фосфогипса, масс. %							
H <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub>	40,38	39,80	38,79	40,08	41,79	41,68	36,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>общ.</sub>	1,55	1,28	1,05	0,66	0,79	0,98	1,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>в.р.</sub>	0,22	0,15	0,19	0,15	0,13	0,13	0,15
SO <sub>3</sub>	50,20	50,70	50,40	51,20	51,30	51,50	50,80
CaO	36,85	36,93	36,20	36,25	36,46	36,68	36,43
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	0,80	0,53	0,20	0,25	0,14	0,15
F	0,46	0,30	0,22	0,30	0,54	0,57	0,42
Технологические показатели процесса, %							
K <sub>р.</sub>	95,4	96,1	97,5	98,9	98,5	98,3	97,6
K <sub>извл.</sub>	93,6	94,5	95,8	97,5	96,8	96,4	95,8
K <sub>отм.</sub>	98,9	99,2	99,0	99,3	99,3	99,3	99,2
K <sub>вых.</sub>	92,6	93,7	94,8	96,8	96,1	95,7	95,0
Размеры кристаллов фосфогипса, мкм	В основном ромбические: 80x60, 60x60, 40x40, 20x20, 10x10, много мелких друз		Пластинчатые и игольчатые: 100x24, 120x20, 220x20, много 560x80, 400x80, 360x28 и редко 100x16, 80x60			Неоднородные: 520x40, 248x36, 212x24, 180x24, 80x8, 80x4, 60x2, много мелких	

Наблюдениями габитуса и величины образующихся кристаллов сульфатов кальция обнаружено, что существуют определенные закономерности между концентрацией ионов магния и кристаллообразованием сульфата кальция. Характер полученных кристаллов показывает значительное влияние на них соединений магния.

При содержании MgO в жидкой фазе 2,30–2,16 % образуются в основном ромбические кристаллы дигидрата сульфата кальция размером 80x60, 60x60, 40x40, 20x20 мкм, встречается много мелких кристаллов размером 10x10 мкм. С уменьшением MgO в жидкой фазе до 1,52–1,16 % происходит рост и изменение габитуса кристаллов, образуются пластинчатые и игольчатые кристаллы размером 100x24, 120x20, 220x20, встречается много кристаллов размером 560x80, 400x80 и редко кристаллы размером 80x60 и 100x16. Дальнейшее уменьшение MgO в системе приводит к образованию неоднородных кристаллов сульфата кальция размером 520x40, 180x24, 80x8, 80x4, 60x2 мкм и множеству мелких кристаллов. Это объясняется тем, что при содержании в фосфорнокислом растворе 1,50–1,75 % MgO замедляется фазовый переход в гипс полугидрата сульфата кальция и зашламывание поверхности фосфорита сульфатом кальция.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что ионы магния непосредственно

участвуют в процессе кристаллообразования сульфата кальция и оказывают существенное влияние на габитус и величину кристаллов. Это влияние определяется концентрацией ионов магния в системе.

Снижение степени разложения фосфоритов с повышением в них количества магния (выше 1,5 % MgO в жидкой фазе экстракционной пульпы) связано в основном с процессом кристаллообразования, то есть перенасыщением системы мелкими кристаллами из-за замедления фазового перехода в гипс полугидрата сульфата кальция и зашламывания частиц фосфорита, вследствие чего нарушаются диффузионные процессы. С уменьшением концентрации ионов магния в системе ниже 1 % и в присутствии свободной серной кислоты происходит аналогичный процесс. В рассмотренных нами условиях оптимальной концентрацией ионов магния в жидкой фазе является 1,16–1,25 масс. % в пересчете на MgO. При этом достигается хороший выход (95,8–96,8 %) фосфорной кислоты с концентрацией 21,36–21,88 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из магнезиальных бедных (24,8 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) фосфоритов «грубого» помола в «горячем» дигидратном режиме.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения ЭФК из магнезиальных бедных фосфоритов. Оптимальными параметрами ведения процесса получения ЭФК из магнезиальных бедных фосфоритов являются: концентрация MgO в жидком

фазе экстракционной пульпы – 1,16–1,25 %, содержание  $SO_3 = 3,36\text{--}3,43$  г/100 мл, температура разложения  $85\pm 1$  °С, соотношение Ж:Т = 2,6:1 и продолжительность процесса 4 часа. При этом образуются пластинчатые и игольчатые кристаллы фосфогипса преимущественно с размерами 100x24, 120x20,

220x20 и 560x80, 400x80, 360x28 мкм, которые способствуют увеличению скорости фильтрации экстракционной пульпы и пропорциональному увеличению технологических показателей ( $K_p$ ,  $K_{извл.}$ ,  $K_{отм.}$  и  $K_{вых.}$ ) процесса получения ЭФК из магниезильных бедных фосфоритов.

#### Список литературы:

1. Винник М.М., Ербанова Л.Н. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
2. Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А., Мамадалиев А. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты // Патент № 5698 UZ. 1998. Бюл. № 4.
3. Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Разиков К.Х. Способ получения фосфорной кислоты // Патент № 4504 UZ. 1997. Бюл. № 3.
4. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные: Методы определения содержания воды. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – С. 64-66.
5. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные: Методы определения фосфора. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – С. 21-42.
6. Козлова Т.Г. Исследование физико-химических условий сернокислотной экстракции фосфорной кислоты из магниесодержащих фосфоритов: Автореф. дис. канд. наук. – Л., 1974. – 24 с.
7. Козлова Т.Г., Копылев Б.А. О влиянии ионов магния на процесс сернокислотного разложения апатита // Сб. тр.: Технология минеральных удобрений. – Л.: ЛТИ, 1973. – Вып.4. – С. 74-84.
8. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 1986. – 280 с.
9. Малахова С.Г. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. – М., 1984. – 61 с.
10. Методическая инструкция по эксплуатации экстракционных пульп и фосфорной кислоты. Открытое акционерное общество «Аmmofos-Махат». – Алмалык, 2010. – 22 с.
11. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.