

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Мирзакулов Холтура Чориевич

*профессор Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru*

Волынскова Надежда Владимировна

*начальник технического отдела АО "Аммофос-Махамат"
Республика Узбекистан, г. Алмалык*

Меликулова Гавхар Эшбоевна

*старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Усманов Илхам Икрамович

*ведущий научный сотрудник Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM IN THE PRODUCTION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID

Kholtura Mirzakulov

*professor of Tashkent institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Nadejda Volinskova

*head of technical department JC "Amofos-Maxam"
Republic of Uzbekistan, Almalik*

Gavkhar Melikulova

*senior teacher of Tashkent institute of chemical technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Ilkham Usmanov

*leading researcher of Tashkent institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Приведены характеристики мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов в сравнении с апатитом и фосфоритами Каратау. Показано, что сырье в технологическом отношении является проблематичным с кальциевым модулем 1,95-2,05. Снижается съём с 1 м² поверхности карусельного вакуум-фильтра как фосфогипса, так и целевого продукта - экстракционной фосфорной кислоты, что связано с высоким содержанием свободного оксида кальция. Этим объясняется и высокая температура в экстракторе, приводящая к проблеме с кристаллизацией фосфогипса и снижения скорости фильтрации. Приведены результаты химического состава и технологических показателей производства экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов в зависимости от кальциевого модуля сырья.

ABSTRACT

The characteristics of washed calcined phosconcentrate of Central Kyzylkum in comparison with apatite and Karatau phosphorites are given. It is shown that the raw materials are technologically problematic with the calcium module 1.95-2.05. I remove from 1 m² surface of the carousel vacuum filter as phosphogypsum, and the target product - extraction

phosphoric acid, which is associated with a high content of free calcium oxide. This explains the high temperature in the extractor, leading to a problem with the crystallization of phosphogypsum and reduce the filtration rate. The results of the chemical compound and technological parameters of the production of extraction of phosphoric acid from the phosphorites of Central Kyzylkum, depending on the calcium module of the raw material.

Ключевые слова: апатит, фосфориты Каратау, мытый, обожженный фосконцентрат, технологические параметры, сравнительные характеристики.

Keywords: apatite, Karatau phosphorites, washed, calcined phosphate concentrate, technological parameters, comparative characteristics.

Введение. На территории Узбекистана в результате геолого-изыскательских работ открыто крупнейшее месторождение зернистых фосфоритов в Кызылкумском бассейне, где наиболее перспективными являются двенадцать площадей в отложениях среднего эоцена. Кызылкумские фосфориты по своим физико-химическим характеристикам не имеют мировых аналогов, но по составу можно судить о некотором сходстве с фосфоритами месторождений Северной Африки, Ближнего Востока и Афганистана, достаточно широко встречающихся в мезокайнозойских формациях карбонатной группы [4].

Фосфоритные руды Джерой-Сардаринского бассейна имеют следующий минералогический состав (масс. %): франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5-8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0-5,0; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит < 1,0; органическое вещество – 0,5 [8].

Кызылкумским фосфоритам свойственно высокое содержание диоксида углерода, содержание которого достигает 27 % и более, высокий кальциевый модуль превышающий 3.

В фосфоритах Центральных Кызылкумов кроме высокого содержания карбонатных минералов в незначительном количестве имеются ряд примесей, в т. ч. органическое вещество и хлор, количество

которых зависит от глубины залегания фосфоритных пластов. Механическое разделение фосфатного минерала и кальцита затруднительно, т.к. в фосфатной руде они тонко прорастают между собой [2, 3]. Для данного фосфорита являются неэффективными и другие традиционные методы обогащения (классификация, промывка, флотация и др.).

Эффективным методом обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов является термохимическое удаление диоксида углерода. При этом происходит выгорание органического вещества и окисление закисных форм железа [5]. Схема включает интенсивную дезинтеграцию, дешламацию и промывку руды от хлора с последующим обжигом [6, 7]. В результате в данное время на предприятия поступает мытый, обожженный фосконцентрат Ташкура по O'z DSt 2825:2014 [1].

В связи с высоким кальциевым модулем, присутствия свободного оксида кальция фосфорнотуковые заводы столкнулись с рядом трудностей, связанных с особенностями химического состава фосфатного сырья. В таблице 1 приведены сравнительные данные по химическому составу фосфоритов Центральных Кызылкумов с апатитом и фосфоритами Каратау.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика фосфатного сырья

№	Показатели	Фосфатное сырье		
		Каратау	Апатит	МОФК
		24 % P ₂ O ₅	39,0% P ₂ O ₅	
1	Состав сырья:			
	P ₂ O ₅	24,05	39,4	26,1-29,6
	CaO	38-40	51,5-52,0	51,1-56,4
	MgO	2,0-2,5	0,2-0,4	0,90-1,84
	Fe ₂ O ₃	1,15-1,30	До 3,0	0,50-0,76
	Al ₂ O ₃	1,07-1,20		0,40-0,74
	H ₂ O	19,0-21,0	1,5-2,0	4,21-6,3
	CO ₂	4,5-6,0	отс.	1,63-3,54
	F	2,0-2,9	3,0-3,1	3,06-3,38
	Cl	0,01	-	0,02-0,04
	кальциевый модуль	1,59	1,32	1,95-2,05
	SiO ₂	17-21	1,0-1,5	3,74-8,87
	SO ₃	0,9	0,8	1,53-4,7
	Органика	Отс.	-	0,04
	Cd (ppm)	1,5	-	2,6
	K ₂ O	0,5	0,2	0,2
	Na ₂ O	0,5	0,4	1,3
	Zn	0,004	0,006	0,05

	As	0,03	0,005	0,01
2	Физические свойства			
	Плотность, т/м ³			
	Истинная	2,8-2,6	3,2-3,3	2,8-2,9
	Насыпная:	1,13-1,14	1,2-1,55	1,19-1,24
	- в уплотненном состоянии	1,16-1,28	1,75-1,9	1,58-1,64
	коэффициент внутреннего трения	0,7-0,73	0,6-0,65	
	угол естественного откоса, град	37	35-43	31-34
3	Соотношение компонентов			
	CaO / P ₂ O ₅ (1,45-1,55)	1,59	1,32	1,95-2,16
	Mg / P ₂ O ₅ (н.б. 0,06)	0,09	0,01	0,04-0,07
	CO ₂ / P ₂ O ₅ (н.б. 0,3)	0,24	-	0,06-0,08
	R ₂ O ₃ / P ₂ O ₅ (н.б. 0,12)	0,09	0,04	0,03-0,06
	Fe ₂ O ₃ / P ₂ O ₅	0,04	0,07-0,08	0,02-0,03
	F / P ₂ O ₅	0,10	0,07-0,08	0,11-0,12

Данные, приведенные в таблице, показывают, что фосконцентрат Ташкура является достаточно проблематичным и дорогостоящим в переработке. Качество сырья не удовлетворяет требованиям технологий переработки в дигидратном режиме на технологическом оборудовании, спроектированном для сырья Каратау. Разброс содержания P₂O₅ по партиям сырья достигает 5 %. Состав сырья по основным параметрам, определяющим технологичность сырья, имеет характер, в зависимости от состава выработки исходной руды: содержание CaO изменяется от 51,1 до 56,4 %; массовая доля солей магния изменяется от 0,9 до 1,8 % (при норме не более 0,7%); массовая доля соединений железа

(Fe₂O₃) – от 0,5 до 0,8 %; доля SO₃ в сырье изменяется от 1,5 до 4,7 %; алюминия (в пересчете на Al₂O₃) – от 0,4 до 0,7 %. Переработку данного сырья на производстве экстракционной фосфорной кислоты можно охарактеризовать как трудоёмкую, требующую специально спроектированного цеха и осуществления строгого контроля над производством. Это, естественно, сказывается на технологических показателях производства экстракционной фосфорной кислоты.

В таблице 2 приведены сравнительные данные технологических показателей производства экстракционной фосфорной кислоты из различных видов сырья.

Таблица 2.

Сравнительные данные по технологическим показателям производства экстракционной фосфорной кислоты

№	Показатели	Фосфатное сырье		
		Каратау 24 % P ₂ O ₅	Апатит 39,0% P ₂ O ₅	МОФК 27,0 % P ₂ O ₅
Съем с 1 м ² поверхности КВФ:				
	Фосфогипса, кг/час	420-460	770-820	360-450
	P ₂ O ₅ , кг/час	65-75	120-130	45-55
	Кр, %	95	98	94,5-95,5
Показатели и состав ЭФК				
	Плотность, г/см ³	1,290-1,300	1,270-1,290	1,260-1,290
	P ₂ O ₅ , %	н.м. 21,5	28-30	18-22
	SO ₃ , г/100 см ³	н.б. 3,0	2,0-2,5	1,9-2,5
	Фтор, %	3,7-3,9	1,5-1,6	1,0-1,6

Данные показывают, что по технологическим показателям фосконцентрат Ташкура проигрывает фосфоритам Каратау и апатитам: снижается съем с 1 м² поверхности карусельного вакуум-фильтра как фосфогипса, так и целевого продукта (экстракционной фосфорной кислоты в пересчете на P₂O₅). Это связано с высоким содержанием свободного оксида кальция в термоконцентрате Ташкура, что влияет и на значительный рост температуры в реакторе. Высокая температура в реакторе приводит к проблемам с

кристаллизацией фосфогипса, что и снижает скорость фильтрации по фосфогипсу. Снижение скорости фильтрации по P₂O₅ связано с необходимостью увеличения соотношения жидкой в твердой фазе в пульпе для поддержания требуемой температуры и увеличения роста кристаллов фосфогипса.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные влияния кальциевого модуля мытого обожженного фосконцентрата на технологические показатели производства экстракционной фосфорной кислоты.

Таблица 3.

Влияние кальциевого модуля, мытого обожженного фосконцентрата на технологические показатели производства экстракционной фосфорной кислоты

Показатели	Образец					
	1	2	3	4	5	6
1. М.д. P ₂ O ₅ в сырье, %	24,50	25,50	27,50	28,50	29,50	30,50
2. М.д. СаО в сырье, %	56,35	56,10	57,75	57,00	56,05	56,43
3. Соотношение СаО/ P ₂ O ₅ в сырье	2,30	2,20	2,10	2,00	1,90	1,85
4. М.д. Н ₃ РO ₄ (на Р ₂ O ₅) в ЭФК, % не менее	17,50	17,50	18,50	19,00	20,00	21,00
5. М.д. SO ₃ в ЭФК, г/100 см ³ , не более	3,50	3,50	3,00	3,00	2,50	2,50
6. М.д. свободной влаги, (H ₂ O) в пульпе, %	27,20	27,20	27,20	27,20	27,20	27,20
7. Коэффициент извлечения Р ₂ O ₅ , %	94,5	94,5	95,0	95,5	96,0	96,5
8. Коэффициент отмывки Р ₂ O ₅ , %	95,0	95,0	95,0	96,0	97,0	97,0
9. Коэффициент выхода, %	89,8	89,8	90,3	91,7	93,1	93,6
10. Соотношение Ж:Т в пульпе	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8

Из таблицы видно, что с ухудшением качества МОФК снижается содержание Р₂O₅ с 20,00-21,00% при содержании в сырье 29,50-30,50% Р₂O₅ до 17,59% Р₂O₅ при содержании в сырье 24,50-25,50% Р₂O₅. Соответственно К_{отм.} и К_{вых.} снижаются с 97,0% до 95,0% и с 93,6% до 89,8%. Расходные нормы фосфатного сырья и серной кислоты, при ухудшении качественных показателей сырья, имеют тенденцию к увеличению свыше 4% по фосфатному сырью (1,207-1,258) и 22% по серной кислоте (3,928-5,032).

При переработке 1 т мытого обожженного фосконцентрата количество образующегося фосфогипса составляет около 2,4 т. Относительно уменьшение выхода фосфогипса при переработке низкокачественного сырья с 2,339 т до 2,308 т, при пересчете

на тонно-процент Р₂O₅ перерабатываемого сырья, имеет обратную тенденцию: на каждый тонно-процент низкокачественного сырья, образуется 9,4 кг фосфогипса, против 7,7 кг при переработке высококачественного сырья.

Таким образом, мытый обожженный фосконцентрат Централных Кызылкумов представляет собой весьма проблематичное сырье, сильно отличающееся по составу и технологическим показателям от апатита и фосфоритов Каратау, для которого необходимо разработать экономичные и наиболее технологичные способы его переработки на экстракционную фосфорную кислоту, фосфорсодержащие удобрения и соли фосфорной кислоты.

Список литературы:

1. O'z DSt 2825:2014. Фосфоритная продукция Ташкура. Общие технические условия. – Ташкент, 2014. – 7 с.
2. Блисковский В.З., Магер В.О. Особенности вещественного состава руд Джерой-Сардаринского месторождения, влияющие на технологию обогащения. // Технологическая минералогия фосфатных руд: Тез. докл. совещ. 17-18 ноября 1987. – Черкассы, 1987. – С. 42-43.
3. Бойко В.С., Шабанина Н.В., Ильяшенко В.Я. Вещественный состав фосфоритов // Тез. докл. всесоюзного семинара. – Новосибирск, 1977. – С. 75-77.
4. Геология месторождений фосфоритов, методика их прогнозирования и поисков. - М.: Недра (ВНИИГеолнедр). 1980. – С. 247.
5. Ибадуллаев С.И., Калинин В.И., Коннов Л.П. и др. К проблеме создания минерально-сырьевой базы для производства фосфатных удобрений в Узбекистане. // Узб. геол. журн. – 1977. – № 5. – С. 36-42.
6. Магер В.О. Влияние цементации на технологические свойства. // Всесоюзн. совещ. по проблеме «Технологическая минералогия фосфатных руд»: Тез. докл. – Черкассы, 1987. – С. 45-46.
7. Шинкоренко С.Ф., Михайлова Т.Г., Хрящев С.В. Испытания на обогатимость фосфоритов Джерой-Сардаринского месторождения. // Всесоюзн. совещ. по проблеме «Технологическая минералогия фосфатных руд»: Тез. докл. – Черкассы, 1987. – С. 44-45.
8. Шинкоренко С.Ф., Хрящев С.В., Михайлова Т.Г., Левкина Т.Т. Обогащение фосфоритов Кызылкумского месторождения с применением обжига. // Хим. пром. – 1980. – № 3. – С. 187-189.