

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА ИЗ ОБОГАЩЕННОГО АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ МЫТОГО, ОБОЖЖЕННОГО ФОСФОРНОГО КОНЦЕНТРАТА ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Умаров Шавкат Исомиддинович

старший преподаватель Джиззакского государственного педагогического института
130100, Республика Узбекистан, г. Джиззак, улица Ш. Рашидова, 4
E-mail: samadiy@inbox.ru

Меликулова Гавхар Эшбоевна

старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

Усманов Ильхам Икрамович

старший научный сотрудник Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

Мирзакулов Холтура Чориевич

профессор Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

EXTRACTION PHOSPHORIC ACID FROM ENRICHED BY NITRIC ACID WASHED BURNT PHOSPHOR CONCENTRATE OF CENTRAL KYZYLKUM

Shavkat Umarov

senior teacher of Jizzak State pedagogical institute,
130100, Republic of Uzbekistan, Jizzak, Sh. Rashidov str., 4

Gavhar Melikulova

senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str., 32

Ilkham Usmanov

senior scientific researcher of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str., 32

Kholtura Mirzakulov

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

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований фракционного и химического состава обогащенного азотной кислотой мытого, обожженного фосфорного концентрата Центральных Кызылкумов, полученных при концентрации азотной кислоты 15%, Т:Ж = 1:3, продолжительности процесса 30 минут. При этих технологических параметрах обогащения содержание P_2O_5 повышается с 26,20% до 29,51%, а кальциевый модуль снижается с 2,202 до 1,620.

Показано, что использование фосфатного сырья с кальциевым модулем 1,620 способствует улучшению всех технологических показателей и позволяет повысить концентрацию кислоты с 18,84% P_2O_5 до 21,99% P_2O_5 .

Увеличение концентрации оборотной фосфорной кислоты с 12,5% до 15,0% P_2O_5 способствует повышению концентрации получаемой кислоты с 20,02% до 21,99% P_2O_5 , содержания сульфатов повышается с 2,30-3,05% до 2,32-3,37% при норме серной кислоты 103% и продолжительности процесса 2-4 часа. Дальнейшее повышение нормы серной кислоты приводит к ее перерасходу и повышению сульфатов в экстракционной фосфорной кислоте.

Плотность пульпы составляет 1,506-1,521 г/см³, а кислоты 1,211-1,222 г/см³.

Оптимальными условиями сернокислотной экстракции обогащенного азотной кислотой мытого, обожженного фосфорного концентрата являются норма серной кислоты – 103%, концентрация оборотной фосфорной кислоты –

15%, соотношение Ж:Т в пульпе 3:1, продолжительность процесса 3 часа при которых достигаются $K_{\text{разл.}} = 97,03\%$, $K_{\text{отм.}} = 96,19\%$; $K_{\text{вых.}} = 93,59\%$; скорость фильтрации по кислоте – 1817 кг/м²·час.

ABSTRACT

Results of researches fractional and chemical compound enriched by nitric acid washed, burnt phosphor concentrate of Central Kyzylkum, received are resulted at concentration of nitric acid of 15 %, H:L = 1:3, durations of process of 30 minutes. At these technological parameters of enrichment contents P₂O₅ raises from 26,20 % to 29,51 %, and calcium module decreases from 2,202 to 1,620.

It is shown, that use of phosphoric raw materials with calcium module 1,620 promotes improvement of all technological indicators and allows to raise concentration of acid from 18,84 % P₂O₅ to 21,99 % P₂O₅.

The increase in concentration of turnaround phosphoric acid from 12,5 % to 15,0 % P₂O₅ promotes increase of concentration of received acid from 20,02 % to 21,99 % P₂O₅, contents of sulphates raises from 2,30-3,05 % to 2,32-3,37 % at norm of sulfuric acid of 103 % and duration of process 2-4 hours. The further increase of norm of sulfuric acid leads to its over-expenditure and increase of sulphates in extraction phosphoric acid.

The density of pulps makes 1,506-1,521 g/sm³, and acids 1,211-1,222/sm³.

Optimum conditions sulfur acid extraction enriched by nitric acid washed burnt phosphor concentrate are norm of sulfuric acid - 103 %, concentration of turnaround phosphoric acid - 15 %, ratio L:H in a pulp 3:1, duration of process 3 hours at which are reached $K_{\text{decom.}} = 97,03\%$, $K_{\text{wash.}} = 96,19\%$; $K_{\text{outp.}} = 93,59\%$; speed of a filtration on acid - 1817 kg/m²·h.

Ключевые слова: мытый, обожжённый фосконцентрат, азотная кислота, обогащение, химический и фракционный состав, экстракционная фосфорная кислота.

Keywords: washed burned phosphor concentrate, nitric acid, enrichment, chemical and fractional contents, extraction phosphoric acid.

Для предприятий Узбекистана, производящих фосфорсодержащие удобрения и соли фосфорной кислоты, единственным сырьём являются фосфориты месторождений Центральных Кызылкумов (ЦК), которые отличаются низким содержанием фосфорного ангидрида (16,2%) и высоким содержанием карбонатов кальция и хлора [9]. При термическом обогащении образуется оксид кальция, который ухудшает технологические показатели кислотной переработки фосконцентрата [2, 3]. Содержание свободного оксида кальция достигает 15-17%, а кальциевый модуль при этом составляет 1,9-2,2 [7].

Существующие способы обогащения фосфоритов ЦК основаны на декарбонизации фосфоритной руды слабыми растворами соляной, азотной, серной кислот [1, 8] или использовании концентрированной азотной кислоты [7]. Предложено для обогащения карбонатных фосфоритов использовать также органические кислоты и соли [4, 10]. Известные способы не нашли применения для обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов. Поэтому очень важной проблемой является поиск новых и эффективных способов обогащения фосфоритов ЦК.

Исходя из вышеизложенного, свои исследования направили на обогащение мытого, обожжённого фосконцентрата (МОФК) ЦК растворами азотной и фосфорной кислот [5, 6].

Для разработки технологии переработки обогащенного азотной кислотой МОФК ЦК на ЭФК разработана опытная партия фосфорита с использованием 15% азотной кислоты, при Т:Ж = 1: 3, комнатной температуре и продолжительности процесса 30 минут из

МОФК состава (масс. %): P₂O₅ – 26,20; CaO – 57,70; CaO:P₂O₅ – 2,202; MgO – 0,60; Fe₂O₃ – 0,43; Al₂O₃ – 0,60; SO₃ – 3,78.

Обработанный азотной кислотой МОФК промыли водой и сушили при температуре 100-105°C до постоянного веса. Полученный концентрат содержал 29,51% P₂O₅, 47,95% CaO и имел кальциевый модуль 1,620.

Результаты дисперсного состава и химического анализа отдельных фракций обогащенного азотной кислотой МОФК ЦК приведены в таблице 1.

Из таблицы видно, что на класс крупности -1,00 - +0,05 мм приходится 91,62% от общей массы фосконцентрата. Основное содержание P₂O₅ также приходится на эти фракции (27,7-31,49%). Эти фракции характеризуются и наименьшим содержанием окиси магния, оксидов железа, алюминия, значения массовых долей которых колеблется, соответственно, в пределах 0,60-0,80%, 0,40-0,56%, 0,38-0,59%. Наименьшее значение кальциевого модуля 1,67-1,70 также способствует этим фракциям.

Исследования по переработке обогащенного МОФК на ЭФК проводили на модельной установке непрерывного действия. Для получения ЭФК использовали серную кислоту с концентрацией 93%, оборотную фосфорную кислоту с концентрацией 12,5% и 15% P₂O₅. Соотношение Т:Ж поддерживали 1:3, продолжительность процесса экстракции составляла 30-240 минут.

Таблица 1.

Фракционный и химический состав, обогащенного азотной кислотой МЮФК

Класс крупности, мм (от - до)	Содержание компонентов, масс. %											CaO : P ₂ O ₅
	Выход фрак- ции %	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	F	Cl	н.о.	
обогащенный	100%	29,51	47,95	0,78	0,52	0,60	2,39	2,61	2,97	0,022	1,73	1,62
-3,0 ÷ +2,0	0,12	24,21	42,71	1,00	0,81	0,80	1,95	4,66	2,95	0,023	1,59	1,76
-2,0 ÷ +1,0	6,47	25,99	45,69	1,00	0,80	0,79	2,18	2,62	2,83	0,023	1,80	1,76
-1,0 ÷ +0,5	14,1	31,49	46,26	0,60	0,56	0,57	3,39	2,54	2,70	0,023	1,40	1,47
-0,5 ÷ +0,315	11,20	27,70	47,19	0,80	0,40	0,38	1,78	1,96	2,90	0,023	1,68	1,70
-0,315 ÷ +0,10	33,45	30,14	49,14	0,80	0,53	0,57	1,77	2,24	3,15	0,022	1,80	1,63
-0,10 ÷ +0,05	32,87	29,42	47,49	0,80	0,52	0,59	2,67	2,18	3,17	0,022	1,78	1,61
-0,05	1,79	26,52	42,60	0,60	0,84	0,76	2,88	1,92	2,85	0,021	1,70	1,61

В таблице 2 приведены составы полученной ЭФК, плотности пульпы и растворов кислоты. Увеличение концентрации оборотной фосфорной кислоты с 12,5% до 15,0% P_2O_5 способствует повышению концентрации получаемой кислоты с 20,02% до 21,99%

P_2O_5 , содержания сульфатов повышается с 2,30-3,05% до 2,32-3,37%, оксида кальция снижается с 0,95-1,00% до 0,75-0,86% при норме серной кислоты 103% и продолжительности процесса 2-4 часа.

Таблица 2.

Влияния продолжительности процесса и нормы серной кислоты на состав ЭФК, плотности пульпы и кислоты при Ж:Т≈3:1

Время, мин	Плотность, г/см ³		Содержание компонентов, масс. %		
	пульпы	ЭФК	P_2O_5	CaO	SO ₃
Норма H ₂ SO ₄ - 103 %, оборотная ЭФК – 12,5 % P ₂ O ₅					
30	1,408	1,198	18,81	0,29	3,66
60	1,421	1,201	19,12	0,32	3,62
120	1,443	1,204	19,31	0,35	3,55
180	1,465	1,207	19,42	0,38	3,49
240	1,482	1,211	19,53	0,41	3,44
Норма H ₂ SO ₄ - 100 %, оборотная ЭФК – 15,0 % P ₂ O ₅					
30	1,377	1,197	20,51	0,21	2,66
60	1,394	1,209	20,79	0,54	2,63
120	1,413	1,212	21,17	0,58	2,56
180	1,429	1,215	21,58	0,63	2,51
240	1,439	1,221	21,99	0,68	2,46
Норма H ₂ SO ₄ - 103 %, оборотная ЭФК – 15,0 % P ₂ O ₅					
30	1,445	1,202	19,89	0,26	3,55
60	1,459	1,209	20,31	0,31	3,52
120	1,472	1,214	20,89	0,35	3,46
180	1,485	1,218	21,45	0,39	3,39
240	1,494	1,222	21,91	0,42	3,32
Норма H ₂ SO ₄ - 105 %, оборотная ЭФК – 15,0 % P ₂ O ₅					
30	1,479	1,197	19,85	0,29	4,62
60	1,492	1,203	20,15	0,31	4,58
120	1,506	1,211	20,58	0,37	4,51
180	1,518	1,219	20,97	0,43	4,46
240	1,521	1,222	21,64	0,51	4,42

Плотность пульпы при этом изменяется с 1,443 - 1,482 до 1,472-1,494 г/см³, а ЭФК с 1,204 -1,211 г/см³. Повышение нормы серной кислоты до 105% способствует увеличению содержания сульфатов до 4,42-5,22% и содержания оксида кальция в растворе до 0,97-1,09%. Плотность пульпы составляет 1,506-1,521 г/см³, а кислоты 1,211-1,222 г/см³.

Результаты исследований влияния продолжительности процесса разложения обогащенного МОФК на технологические параметры получения ЭФК при концентрации оборотной фосфорной кислоты 12,5% и 15,0% P_2O_5 , норме серной кислоты 103% и температуре 85 °C приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияния продолжительности процесса на технологические параметры получения ЭФК при норме серной кислоты 103% и соотношении Ж:Т = 3:1

Время, мин	Содержание компонентов в фосфогипсе, масс. %				Технологические показатели, %			Скорость фильтрации (p-p), кг/ м ² ·ч
	P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ вод	CaO	SO ₃	K _{разл.}	K _{отм.}	K _{вых.}	
Оборотная ЭФК – 12,5 % P ₂ O ₅								
30	0,62	0,10	32,6	41,5	96,99	99,48	92,37	1799
60	0,60	0,11	32,4	41,3	97,30	99,45	92,51	2017
120	0,57	0,12	32,0	40,8	97,81	99,40	92,72	2197
180	0,53	0,13	31,5	40,2	98,06	99,35	92,96	2298
240	0,47	0,16	30,3	40,1	98,49	99,21	93,17	2382

Оборотная ЭФК – 15,0 % P ₂ O ₅								
30	3,59	0,18	34,02	42,0	96,34	98,75	92,52	1340
60	3,09	0,21	33,63	41,7	96,45	98,73	92,70	1565
120	2,10	0,24	32,4	41,3	96,96	98,72	92,93	1769
180	1,37	0,26	31,1	41,0	97,23	98,71	93,29	1847
240	0,76	0,29	30,6	40,5	97,57	98,70	93,50	1897

Из нее видно, что при увеличении времени взаимодействия коэффициенты разложения сырья и технологического выхода увеличиваются, наблюдаются и улучшения показателей фильтрации. Так, обогащенный азотной кислотой МОФК в течение 120 минут разлагается на 97,81%, через 180 минут - на 98,06 и через 240 минут - на 98,49%. При этом коэффициент технического выхода и скорость фильтрации увеличиваются, соответственно, с 97,22% до 93,17% и с 2197 до 2382 кг/м³·ч при концентрации оборотной фосфорной кислоты 12,5% P₂O₅.

С повышением концентрации оборотной фосфорной кислоты коэффициент разложения снижается и составляет 96,96% через 120 минут, 97,23 че-

рез 180 минут и 97,57% через 240 минут. Коэффициент выхода при этом составляет 92,93-93,50% , а скорость фильтрации – 1769-1897 кг/ м³·ч.

Проведённые исследования позволили установить химический и фракционный состав обогащённого азотной кислотой МОФК ЦК и оптимальные технологические параметры его переработки в экстракционную фосфорную кислоту с концентрацией 20,89-21,45% P₂O₅. Оптимальными условиями сернокислотной экстракции обогащённого МОФК являются норма серной кислоты – 103%, концентрация оборотной фосфорной кислоты – 15%, соотношение Ж:Т в пульпе 3:1, продолжительность процесса 2-3 часа при которых достигаются K_{разл.} = 96,96-97,23%, K_{отм.} = 98,71-98,72%; K_{вых.} = 92,93-93,29%; скорость фильтрации – 1769-1847 кг/м²·час.

Список литературы:

1. Амирова А.М. Физико-химические исследования фосфоритов Центральных Кызылкумов и процессов их кислотной переработки. // Узб. хим. ж. - Ташкент, 1983. - № 1. - С. 18-26.
2. Волынскова Н.В. Разработка и внедрение технологии производства экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. ... канд. техн. наук. - Ташкент, 2010. - 172 с.
3. Волынскова Н.В., Садыков Б.Б., Мирзакулов Х.Ч. Получение экстракционной фосфорной кислоты из мытого обожженного фосфатного концентрата Центральных Кызылкумов. // Киме ва киме технологияси. - Ташкент, 2008. // № 1. - С. 4-7.
4. Mandi Charabaghi, Mehdi Ionhajad, Mohammad Noaparast. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching // Hydrometallurgy. -Amsterdam (Netherlands), 2010. - № 103. - P.p. 96-107.
5. Мирзакулов Х.Ч., Насридинов А.У., Умаров Ш.И., Адинаев Х.А., Усманов И.И. Обогащение мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов растворами азотной кислоты.// Узб. хим. ж.- Ташкент, 2016. - № 2. - С. 63-66.
6. Насридинов А.У., Умаров Ш.И., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Обогащение мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов растворами фосфорной кислоты.// Узб. хим. ж. - Ташкент, 2016.- № 3. - С. 62-65.
7. O'z DSt 2825:2014. Фосфоритная продукция Ташкура. Общие технические условия. - Ташкент. - 2014.- 7 с.
8. Пагоня И.К., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Шинкоренко С.Ф., Михайлова Т.Г., Ушарова Л.Б. Обогащение фосфатного сырья Центральных Кызылкумов химическими методами.// Технологическая минералогия фосфатных руд. Тез. докл. всесоюз. совещ. 17-18 ноября 1987. - Черкассы, 1987. - С. 48-49.
9. Садыков Б.Б., Соколов В.Д., Ибрагимов Г.И., Беглов Б.М. Фосфориты Центральных Кызылкумов: их характеристики, обогащение и переработка. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2005. - № 2. - С. 12-23.
10. Сейтназаров А.Р. Разработка технологии получения одиарных фосфорных и комплексных удобрений методами химической и механохимической активации низкосортных фосфоритов. Дисс. ...докт. техн. наук. - Ташкент, 2015. - 234 с.
11. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Эркаев А.У., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной азотной кислотой.// Узб. хим. ж.- Ташкент, 2002. - № 3. -С. 3-7.