

## УКСУСНОКИСЛОТНАЯ ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ МЫТОГО ОБОЖЖЕННОГО ФОСФОКОНЦЕНТРАТА

**Каршиев Бекзод Носирович**

*младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: qarshiyevb@mail.ru*

**Кахаров Эркинжон Махмуджонович**

*младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: igic@rambler.ru*

**Намазов Шафоат Саттарович**

*д-р техн. наук, проф., акад., заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии АН РУз,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: igic@rambler.ru*

**Сейтназаров Атаназар Рейнназарович**

*д-р техн. наук, гл.н.с., Институт общей и неорганической химии АН РУз,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: igic@rambler.ru*

## ACETIC ACID PURIFICATION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID, FROM WASHED AND BURNED PHOSPHORIC CONCENTRATE

**Bekzod Karshiev**

*Junior scientific staff-researcher Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
Uzbekistan, Tashkent*

**Erkinzhon Kaharov**

*Junior scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,  
Uzbekistan, Tashkent*

**Shafokat Namazov**

*Head of laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
Uzbekistan, Tashkent*

**Atanazar Seytnazarov**

*Main scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,  
Uzbekistan, Tashkent*

### АННОТАЦИЯ

Рассмотрены процессы, происходящие при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты и очистки технической фосфорной кислоты. Изучен процесс очистки ЭФК, получаемой из мытого обожженного фосфоцентра. Найдены оптимальные условия: весовое соотношение  $H_3PO_4 : CH_3COOH = 1 : 4$  и продолжительность перемешивания – 30 мин., при которых фосфорная кислота очищена от примесей в среднем 75%. Перед очисткой предлагается провести предварительное обессульфачивание ЭФК.

### ABSTRACT

Considered processes, occurring at ammonization extraction phosphoric acid and refining of the technical phosphoric acid. Explored process purification extraction phosphoric acid, obtained from washed and burned phosphoric concentrate. Founded optimal conditions: weight correlation  $H_3PO_4 : CH_3COOH = 1 : 4$  and mixing time - 30 min., under which phosphoric acid is refined from admixtures at the average 75 %. Before purification is offered conduct preliminary desulfurization of extraction phosphoric acid.

**Ключевые слова:** экстракционная фосфорная кислота, уксусная кислота, осадок, очищенная фосфорная кислота, состав.

**Keywords:** wet-process phosphorus acid, acetic acid, sludge, cleaned phosphoric acid, composition.

Кызылкумский фосфоритовый комплекс выпускает 716 тыс. тонн мытого обожженного фосфоконцентрата (26%  $P_2O_5$ , CaO:  $P_2O_5 = 2,0-2,2$ ), перерабатывая фосфоритную руду Центральных Кызылкумов с содержанием 16-18%  $P_2O_5$  (CaO:  $P_2O_5 = 2,8-2,9$ ). В настоящее время АО «Аммофос-Махат» в промышленном масштабе освоило производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из мытого обожженного фосфоконцентрата и сложных концентрированных фосфорсодержащих удобрений на её основе. ЭФК, получаемый дигидратным способом, содержит (вес. %) 18,69  $P_2O_5$ ; 0,29 CaO; 0,64 MgO; 0,73  $Al_2O_3$ ; 0,46  $Fe_2O_3$ ; 2,72  $SO_3$ ; 1,02 F; 0,093 Cl. Гранулированный аммофос, получаемый путём аммонизации до pH = 5,5, содержит 10% N и 46%  $P_2O_5$ . Низкое содержание фосфорного компонента в аммофосе связано присутствием в составе различных нежелательных примесей. Следует отметить, что в Технических условиях на ЭФК [7] регламентированы только нижний предел концентрации  $P_2O_5$ , содержание сульфатной серы и твердого осадка. Кроме сульфатной серы, в кислоте содержатся растворенные ионы железа, алюминия, кальция, магния и фтора. Твердый осадок может содержать сульфаты кальция, выпадающие при охлаждении кислоты, фосфаты железа и алюминия ( $Fe, Al$ )<sub>3</sub>(H<sub>3</sub>O)H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•6H<sub>2</sub>O, кремнефториды Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NKSiF<sub>6</sub>, чухровит CaSO<sub>4</sub>AlSiF<sub>13</sub>•10H<sub>2</sub>O, ральстонит (Ca, Mg)NaAlF<sub>6</sub>•2H<sub>2</sub>O [6]. Уместно привести результаты твердых фаз, образующихся при аммонизации ЭФК на примере рядовой фосмуки Каратау [2; 6]. Так вот, при аммонизации ЭФК до pH примерно 2,5 образуются соединения, хорошо растворимые в воде NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>•NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и цитратнорастворимые комплексные фосфаты железа и алюминия (Fe,Al)<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>•6H<sub>2</sub>O, (Fe,Al)NH<sub>4</sub>HPO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> и Mg(Fe, Al)NH<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Первая комплексная хорошо кристаллизуется, легко фильтруется и отделяется. Вторая аморфно, образует коллоидные неотстаивающиеся и плохо фильтрующиеся осадки. Наименее растворимое соединение Mg(Fe, Al)NH<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> образуется в магнийсодержащих кислотах, которое также хорошо кристаллизуется. При аммонизации до pH около 2,5 выделяются в осадок почти все ионы железа, часть алюминия, магния, фтора. В интервале pH 2,5-5,5 образуются соединения, содержащиеся в аммофосе: NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; MgHPO<sub>4</sub>; Mg(Fe, Al)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; Mg<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>•8H<sub>2</sub>O; MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O; MgNH<sub>4</sub>HFPO<sub>4</sub>; (Fe, Al)NH<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•0,5H<sub>2</sub>O; (Fe, Al)NH<sub>4</sub>HPO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>; CaHPO<sub>4</sub>; Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH. Отделяемые осадки могут использоваться как самостоятельное азотнофосфорное удобрение, так и перерабатываться в другие виды удобрений. Присутствие в ЭФК ионы SO<sub>4</sub> при аммонизации образуют хорошо растворимый сульфат аммония. Поэтому недостатком способа осаждения примесей

при нейтрализации ЭФК аммиаком требует предварительного процесса обессульфачивания.

Необходим поиск других методов очистки ЭФК. Другие методы очистки фосфорнокислых растворов: метод упарки, очистка органическими растворителями, ионный обмен, сорбционная очистка с применением адсорбентов перекристаллизация [3].

Однако метод упарки с отдувкой летучих компонентов связано с высокими энергозатратами и сложностью аппаратного оформления, а также необходимость сорбентов. Ионный метод не находит широкого применения из-за высокого содержания примесей в исходной кислоте, низкой производительности и отсутствия эффективных методов регенерации ионитов. Применение эффективных угольных сорбентов: уголь марки БАУ, сульфуголь марки КУ-11 и БАУ, модифицированный фосфорной кислотой либо гидроксидом натрия требуют их восстановления, например, термическим способом. В этой связи наиболее перспективным является применение методов жидкостной экстракции с применением органических растворителей.

Цель настоящей работы – уксуснокислотная очистка ЭФК из мытого обожженного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов. АО «Navoiyazot» выпускает порядка 8 тыс. тонн ледяной уксусной кислоты в год, хотя мощность её производства составляет 25 тыс. тонн в год. Следует отметить, что после очистки ЭФК органическая кислота регенерируется методом отгонки и возвращается в голову процесса.

В литературе имеются данные по очистке технических растворов фосфорной кислоты с помощью уксусной кислоты. Так, в патенте Хиксона [5] описывается способ очистки 20 %-ной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Флориды, которая содержала 1,3% примесей железа, алюминия, свинца и других. При обработке ледяной уксусной кислотой с соотношением 1 : 4 фосфорная кислота очищается от примесей до 95%. А в работе [1] изучен процесс очистки ЭФК при 25°C из рядовой фосмуки Каратау состава (вес. %):  $P_2O_5 - 17,68$ ,  $R_2O_3 - 0,22$ ,  $SO_3 - 7,50$ ,  $MgO - 3,23$  и удельный вес  $\rho^{25} - 1,305$  г/см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислотой с концентрацией 98%. При оптимальном соотношении 1 : 4 и времени 30 мин. кислота очищается от примесей в среднем на 80% ( $MgO - 94,7$ ,  $SO_3 - 72,7$ ,  $R_2O_3 - 84,4$ ) и может быть упарена до содержания 67%  $P_2O_5$ . Но эти кислоты не сравнимы между собой. Поэтому результаты этих работ, нельзя автоматически перенести на ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов.

В качестве исходных компонентов служили ЭФК состава (вес. %): 18,40  $P_2O_5$ ; 0,21 CaO; 0,30 MgO; 0,41  $Fe_2O_3$ ; 0,51  $Al_2O_3$ ; 2,05  $SO_3$  и 99 %-ная ледяная уксусная кислота. Ледяная уксусная кислота (CH<sub>3</sub>COOH) марки «хч» имеет концентрацию 99,5%.

Она представляет собой бесцветную жидкость с резким характерным запахом с температурой кипения +118°C и плотностью 1,0492 г/см<sup>3</sup>. Для выделения примесей из технической фосфорной кислоты навеску 25 г раствора ЭФК смешивали уксусной кислотой ацетоном при температуре +25°C в течение 30 мин. Варьировались два параметра: весовое соотношение H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5) и продолжительность перемешивания (5, 10, 20, 30, 60, 120 минут). При этом образовались желеподобные осадки. После окончания процесса перемешивания смесь кислот фильтровывались на воронке Бюхнера с использованием колбы Бунзена, при разрежении 0,65 мм рт. ст. через один слой фильтровальной бумаги «белая» лента. Осадок на фильтре промывали уксусной кислотой и сушили при 100-105°C. Высушенный осадок анализировали на содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub>. Анализ выделенных осадков проводили по методикам [4]. Коэффициент осаждения того или иного компонента рассчитывали по их содержанию в осадке по отношению к содержанию в кислоте в процентах.

В табл. 1 приведены результаты очистки ЭФК в зависимости от весового соотношения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH. Из этой таблицы видно, что во всех случаях происходит осаждение примесных компонентов. Чем больше вводится уксусной кислоты в состав ЭФК, тем выше коэффициент удаления примесных компонентов в осадок. Так, с увеличением массовой доли уксусной кислоты по отношению ЭФК от 1 : 1 до 1 : 5 степень осаждения примесных компонентов: CaO повышается от 31,20 до 73,95%, MgO от 29,68 до 75,52%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 40,77 до 76,33%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 49,25 до 79,50%, SO<sub>3</sub> от 13,75 до 23,62%. Дальнейшее увеличение количества уксусной кислоты мало влияет на коэффициент осаждения компонентов. При этом степень перехода P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в осадок в зависимости от соотношения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH увеличивается от 7,69 до 9,41%. Оптимальным соотношением H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH следует принимать 1 : 4, при котором с осадком удаляется 71,52% CaO, 69,89% MgO, 77,69% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 79,06% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,54% SO<sub>3</sub>. Меньшее соотношение H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH не обеспечивает достаточную очистку ЭФК, а большее неэкономично.

Таблица 1.

Степень осаждения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub> из экстракционной фосфорной кислоты в зависимости от количества уксусной кислоты (t = 25°C, τ = 30 минут)

Массовое соотношение H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : CH <sub>3</sub> COOH	Содержание компонентов в сухом осадке, вес. %						Коэффициент осаждения компонентов из ЭФК, %					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
1 : 1	37,95	1,56	2,12	3,98	5,98	6,71	8,66	31,20	29,68	40,77	49,25	13,75
1 : 2	37,32	2,07	2,55	4,02	6,12	6,89	9,41	45,74	39,44	45,49	55,68	15,59
1 : 3	30,88	2,22	2,82	4,85	6,91	7,18	9,26	58,35	51,89	65,30	74,79	19,33
1 : 4	30,48	2,98	4,16	6,32	8,00	8,76	8,35	71,52	69,89	77,69	79,06	21,54
1 : 5	29,96	3,29	4,8	6,63	8,59	10,26	7,69	73,95	75,52	76,33	79,50	23,62

Таблица 2.

Степень осаждения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub> из экстракционной фосфорной кислоты в зависимости от продолжительности перемешивания (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH = 1 : 4, t = 25°C)

Время перемешивания, мин.	Содержание компонентов в сухом осадке, вес. %						Коэффициент осаждения компонентов из ЭФК, %					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
5	27,86	2,01	3,87	5,82	7,81	9,56	6,12	38,67	52,12	57,35	61,87	18,84
10	28,56	2,48	3,82	6,15	8,27	8,54	7,39	56,21	60,61	71,40	77,19	19,83
20	30,75	2,89	4,17	6,23	8,29	8,65	8,09	66,61	67,28	73,54	78,67	20,42
30	30,48	2,98	4,16	6,32	8,00	8,76	8,35	71,52	69,89	77,69	79,06	21,54
60	30,85	3,06	4,72	6,58	8,32	9,18	8,11	70,53	76,15	77,68	78,96	21,67
120	29,65	3,05	4,65	6,79	8,45	9,35	7,67	69,13	73,78	78,83	78,87	21,71

При увеличении продолжительности перемешивания фосфорной кислоты с уксусной кислотой от 5 до 60 мин. коэффициенты удаления компонентов в осадок повышается, но с увеличением времени до 120 мин. эти показатели несколько снижаются (табл. 2). Поэтому оптимальным временем перемешивания ЭФК с уксусной кислотой является 30 минут. При этом фосфорная кислота очищается от основных примесей (CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в среднем 75%. А высушенный осадок представляет собой продукт с

содержанием 30,48% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,98% CaO, 4,16% MgO, 8,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,32% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 8,76% SO<sub>3</sub> и может использоваться в качестве фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия. Из жидкой фазы (уксусно-фосфорнокислотный раствор) уксусная кислота отгоняется методом упарки под вакуумом и тем самым фосфорная кислота концентрируется до необходимой концентрации и далее перерабатывается в фосфаты аммония. Следует отметить, что независимо от соотношения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :

CH<sub>3</sub>COOH и времени перемешивания сульфатные ионы ЭФК очищаются очень плохо (всего до 13,75-23,62%). Поэтому необходимо проведение предварительного удаления сульфатов с применением кальциевых и других реагентов.

Таким образом, с применением метода экстракции технической фосфорной кислоты, полученной из

мытого обожженного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов уксусной кислотой можно получить очищенную фосфорную кислоту вполне приемлемую для производства водорастворимых фосфатов аммония для капельного орошения в сельском хозяйстве.

#### Список литературы:

1. Айыпов Р.П., Литвиненко В.И. Очистка технических растворов фосфорной кислоты. // Труды Ордена трудового знамени института химических наук АН КазССР. – 1973. Том. 36. – С.43-45.
2. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленёва З.Л., Евдокимова Л.М. Количество и состав твердой фазы, образующейся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения рН 1,3-2,5 // Химическая промышленность. -1983. - №7. – С. 417-419.
3. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. / ГОУВПО Ивановский гос.хим.-техн.ун-т. – Иваново, 2007. – 304с.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. - 218 с.
5. Патент США №2202526,1940.
6. Портнова Н.Л., Кленицкий А.И., Кононов А.В. Реакции, протекающие при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты // НИУИФ, Москва, 1979г, 9 стр. Деп. В ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы, № 3275/79.
7. ТУ 6-08-342-76. Кислота фосфорная экстракционная.