

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ АЗОТНО- И СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КЫЗЫЛКУМСКОГО ФОСФОРИТА

Умиров Ф.Э.¹, Муратова М.Н.², Жумакулова Г.Т.³, Азизова А.Н.⁴

Email: Umirov640@scientifictext.ru

¹Умиров Фарход Эргашович - кандидат технических наук, заведующий кафедрой,
кафедра металлургии;

²Муратова Манзура Нематовна - старший преподаватель;

³Жумакулова Гулчирой Тулкинжон кизи - магистр;

⁴Азизова Азиза Нажмиддин кизи - магистр,
кафедра химической технологии,

Навоийский государственный горный институт,
г. Навои, Республика Узбекистан

Аннотация: Узбекистан является агропромышленной страной, занимающей 3,73 млн гектаров площади орошаемой пашни. Сельскохозяйственная продукция страны составляет 97%. Как известно для растений необходимы фосфорные удобрения. У нас сырьё для фосфорных удобрений производит Кызылкумский фосфорный комбинат, который в настоящее время выпускает три вида фосфатного сырья: мытый обожженный концентрат (P_2O_5 -27-29%; $Cl < 0,04\%$) в объеме 400 тыс. тонн в год; мытый сушеный концентрат (P_2O_5 -18-19%) в объеме 200 тыс. тонн в год; рядовую фосфоритную муку (P_2O_5 -16-18%) в объеме 200 тыс. тонн в год. В данной статье изучена стадийная аммонизация азотносернокислотной вытяжки.

Ключевые слова: фосфорит, аммонизация, высококарбонизированный, фтороапатит, азотносернокислотное, степень осаждения, суспензия, жидкая фаза, концентрат, фильтрат, фосфоритная мука, дикальцийфосфат.

PRODUCTION OF CLEAN PHOSPHATES BASED ON NITROGEN AND SULFURIC ACID PROCESSING OF KYZYLKUM PHOSPHORATE

Umirov F.E.¹, Muratova M.N.², Jumakulova G.T.³, Azizova A.N.⁴

¹Umirov Farhod Ergashovich - Candidate of Technical Sciences, Head of the Department,
DEPARTMENT METALLURGY;

²Muratova Manzura Nemadjonovna - Senior Lecturer;

³Jumakulova Gulchiroy Tulkinjon kizi – Master;

⁴Azizova Aziza Najmiddin kizi – Master,

DEPARTMENT CHEMICAL TECHNOLOGY,
NAVOI STATE MINING INSTITUTE,
NAVOI, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: Uzbekistan, is an agro-industrial country that has , 3.73 million hectares of irrigated arable land. The country's agricultural output is 97%. As it is known, phosphorus fertilizers are very important for the agriculture. Our manufacturer for phosphate fertilizer is Kyzylkum phosphate plant, that produces three types of phosphate fertilizers: washed calcined concentrate (P_2O_5 -27-29%, $Cl < 0.04\%$) in the amount of 400 thousand tons per year; washed dried concentrate (P_2O_5 -18-19%) in the amount of 200 thousand tons per year; ordinary phosphorite flour (P_2O_5 -16-18%) in the amount of 200 thousand tons per year. In this paper, the stepwise ammoniation of nitrogen-sulfuric acid extract is studied.

Keywords: phosphorite, ammonization, highly carbonized, fluoroapatite, nitrogen-sulfuric acid, sedimentation degree, suspension, liquid phase, concentrate, filtrate, phosphorite flour, dicalcium phosphate.

УДК 541.123.3

Узбекистан, являясь агропромышленной страной занимает 3,73 млн гектаров площадь орошаемой пашни. Именно на ней производят 97% всей сельскохозяйственной продукции страны. Получается, что на один гектар орошаемой пашни у нас приходится только 39,8 кг P_2O_5 , а необходимо вносить при выращивании зерновых колосовых 100-120 кг/га P_2O_5 , хлопчатника 145-165 кг/га P_2O_5 , овощных культур 100-110 кг/га P_2O_5 , риса 140-145 кг/га P_2O_5 , кукурузы на зерно 120-140 кг/га P_2O_5 . Это говорит о том, что наше сельскохозяйственное производство испытывает большой дефицит в фосфорсодержащих удобрениях [1].

Необходимо отметить, что производство фосфорсодержащих удобрений в Республике лимитируется качеством имеющегося у нас фосфорита Центрально-Кызылкумского месторождения. Это бедное по фосфору сырьё, к тому же содержащее большое количество нежелательных примесей, в частности, карбонатов и хлора. Такое сырьё не пригодно для получения из него высококонцентрированных

фосфорсодержащих удобрений, т.е. не пригодно для азотнокислотной, сернокислотной и солянокислотной переработки его в концентрированные фосфорсодержащие удобрения. Большое количество кислоты при этом будет тратиться не на разложение фторапатита, а на взаимодействие с карбонатом кальция, давая крупнотоннажные отходы производства, такие как нитрат, сульфат или хлорид кальция. Кислотная переработка такого высококарбонизированного сырья сопровождается обильным пенообразованием, в значительной степени нарушающим весь технологический процесс и снижающим производительность оборудования [2].

В настоящее время Кызылкумский фосфорный комбинат выпускает три вида фосфатного сырья: мытый обожженный концентрат (P_2O_5 -27-29%; $Cl < 0,04\%$) в объеме 400 тыс. тонн в год; мытый сушеный концентрат (P_2O_5 -18-19%) в объеме 200 тыс. тонн в год; рядовую фосфоритную муку (P_2O_5 -16-18%) в объеме 200 тыс. тонн в год.

В данной статье изучена стадийная аммонизация азотносернокислотной вытяжки. Фильтрат аммонизировали газообразным аммиаком до заданного значения pH (1,5; 2,5 и 4,5), отделяли образующийся осадок центрифугированием. Полученную жидкую фазу аммонизировали в две стадии от pH 1,5 до pH 4,5 и далее отделяли образующийся осадок центрифугированием. Затем полученный осадок при соотношения Т:Ж=1:2 промывали водой и высушивали в термостате при (90-100)°C [3].

Таблица 1. Химический состав азотносернокислотной вытяжки

№ опытов	Химический состав жидкой фазы, %						Химический состав твердой фазы, %						
	C аО	P P_2O_5	N	M gO	Fe Fe_2O_3	Al Al_2O_3	C аО	P P_2O_5	N	M gO	Fe Fe_2O_3	Al Al_2O_3	B лага
1	1 4,44	9, 98	7 ,25	0 ,36	0, 31	0, 28	2 7,93	4 ,44	1 ,40	0 ,12	0, 78	0, 63	56 ,1
2	1 1,07	1 3,01	6 ,5	0 ,61	0, 38	0, 4	2 5,37	4 ,08	1 ,27	0 ,1	0, 65	0, 46	53 ,4

* Опыты проведены при соотношении кислот $H_2SO_4 : HNO_3$ равном 9:91 (1) и 18:82 (2)

Из данных детального анализа (табл. 1.) происходящих составно-качественных изменений жидкой и твердой фазы в каждой стадии аммонизации при pH в пределах 1,5-4,5, установлено, что при аммонизации повышение pH от 0,58 до 1,5-2,5 приводит к уменьшению количества усвояемого CaO_(водн) в жидкой фазе от 5,79% до 5,52% и 4,33%, а остальное – в твердой фазе. Аналогичное изменение характерно для основного компонента P_2O_5 _(водн), т.е. в жидкой фазе происходит уменьшение от 5,50 до 4,48 и 2,61% соответственно при pH 1,5 и 2,5. При аммонизации до pH 4,5 P_2O_5 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 в жидкой фазе практически отсутствуют.

После промывки осадков фосфатов, образующихся при pH 2,5 и 4,5, содержание CaO и P_2O_5 в осадках повышается от 25,54; 24,75 и 23,22; 21,56 до 27,25; 28,11; 29,66; 31,78% соответственно [4].

Такая же закономерность наблюдается при аммонизации АСКВ, полученной из второго осадка. Установлено, что после аммонизации повышение pH от 0,58 до 1,5; 2,5 и 4,5 приводит к уменьшению количества усвояемого CaO в жидкой фазе от 3,35 до 3,11; 2,78 и 1,18% соответственно. А содержание P_2O_5 в жидкой фазе уменьшается от 6,89 до 5,11; 3,08% соответственно.

После промывки осадка содержание CaO и P_2O_5 в промытом осадке повышается от 24,47; 24,05 и 27,45; 26,09 до 26,64; 27,27 и 31,56; 34,82% соответственно. Что с повышением pH системы от 1,5 до 4,5 степень осаждения компонентов повышается от 37,4; 22,6; 0,4; 86,4 и 90,3 до 100; 87; 30,8; 100 и 100 соответственно для P_2O_5 , CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 [5].

Необходимо отметить, что даже при pH=1,5 степень осаждения трёхвалентных металлов достигает 86,4 и 90,3% соответственно для Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Таблица 2. Степень осаждения компонентов в зависимости от pH суспензии

Значение pH	Степень осаждения компонентов, мас. %				
	P_2O_5	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
При применении первой АСКВ					
1,5	37,4	22,6	0,4	86,4	90,3

2,5	66,7	57,0	5,6	91,9	95,5
4,5	100	87	36,8	100	100
При применении второй АСКВ					
1,5	42,1	56,6	16,9	80,8	77,4
2,5	70,4	70,1	68,7	89,1	87,8
4,5	100	91,5	96,6	100	100

Фильтрат первой стадии аммонизировали газообразным аммиаком до заданного значения pH (1,5; 2,5 до 4,5), отделяли образующийся осадок центрифугированием и далее процесс повторяли как в первой стадии [6].

Установлено, что после аммонизации повышение pH от 1,5; 2,5 до 4,5 приводит к уменьшению количества усвояемого $\text{CaO}_{(\text{водн})}$ в жидкой фазе от 5,52; 4,33 до 1,99; 1,97% соответственно, а остальное – в твердой фазе. Аналогичное изменение характерно для основного компонента $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{водн})}$, т.е. в жидкой фазе после аммонизации до pH 4,5 он практически отсутствует.

Установлено, что не всё фосфатное сырьё разлагается азотной кислотой с образованием фосфорной кислоты. При аммонизации до $\text{pH} < 2$ основную часть осадка составляет $\text{NH}_4(\text{Fe,Al})_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4(\text{Fe,Al})_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, отличающий от твердой фазы, полученной при $\text{pH} > 2$ $(\text{NH}_4)_2(\text{Fe,Al})\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}$ отсутствием в составе фтора и магния, что подтверждено элементным рентгенофазовым анализами. В твердой высушенной фазе содержатся фосфаты различной степени замещенности, т.е. моно- и дикальцийфосфаты, а также тетрагидрат нитрата кальция – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гипс. В результате этого значительно снижаются теплоэнергозатраты на единицу продукции. Жидкую фазу, состоящую в основном, из нитрата кальция и монокальцийфосфата можно переработать в чистые фосфатные соли [7].

Заключение. Таким образом, при исследовании трех вариантов процесса стадийной аммонизации АСКВ установлено, что с повышением pH системы степень осаждения P_2O_5 и CaO колеблется в интервале $22,6 \div 56,6\%$ при $\text{pH}=1,5$, количества полутонного осадка (P_2O_3) достигает $7,74 \div 90,3\%$. С повышением соотношения $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ на второй стадии процесса преципитат переходит в растворимую форму. Предложена двухстадийная аммонизация АСКВ с получением удобрильного и очищенного фосфатов кальция. Предложена двухстадийная аммонизация АСКВ с получением удобрильных фосфорсодержащих продуктов при $\text{pH}=2,0-2,5$ и обезфторенный преципитат с содержанием до $31,5\%$ P_2O_5 при $\text{pH}=4,5$.

Список литературы / References

1. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Химическая промышленность, 2008. т. 85. № 6.
2. Қишлоқ хўжалиги бўйича амалий тавсиялар: ер, сув, ўғитлар. Тошкент, 1996.
3. Справочная книга по химизации сельского хозяйства. М. 6. Колос, 1980.
4. Садыков Б.Б., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Химическая промышленность, 2008. Т. 83. № 12.
5. Садыков Б.Б., Вольнская Н.В., Сатторов Т., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Химическая технология. Контроль и управление, 2008. № 1.
6. Реймов А.М. Разработка технологии получения нитрокальцийфосфатных и нитрокальцийсульфофосфатных удобрений на основе разложения Кизилкумских фосфоритов при пониженной норме азотной кислоты: Автореф. дис.канд. тех. наук. Тошкент, 2004.
7. Жураев М.Т. Двойной суперфосфат на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. дис.канд. тех. наук. Тошкент, 1999.