

УДК 631.82

М.М. Ескендилова*, М.З. Ескендилов, К.С. Жолдасбеков

ст. преподаватель, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
д.т.н., доцент, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
студент, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

*Автор для корреспонденции: yesmm12@mail.ru

АЗОТНО-СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

Аннотация

Статья содержит результаты изучения процесса разложения низкосортного фосфорита месторождения Жанатас бассейна Каратау смесью серной и азотной кислот с частичным осаждением кальция в виде фосфогипса и последующей аммонизацией пульпы с целью получения азотно-фосфорного минерального удобрения. Описаны свойства фосфоритов месторождения Жанатас. С целью определения оптимального режима процесса разложения фосфорита изучены зависимости степени извлечения P_2O_5 в азотно-кислотную вытяжку от концентрации применяемой азотной кислоты, а также от температуры и продолжительности процесса разложения. Исходный фосфорит и полученные продукты были проанализированы с использованием физико-химических методов анализа. Предлагаемый способ азотно-сернокислотной переработки некондиционных фосфоритов месторождения Жанатас бассейна Каратау позволяет значительно повысить содержание P_2O_5 в экстракционной вытяжке и в результате ее последующей аммонизации получить кондиционное NP удобрение.

Ключевые слова: фосфорит, кислотное разложение, азотно-фосфорное удобрение, фосфогипс, вытяжка, зависимость, метод обогащения.

Введение. По данным различных источников [1, 2, 3] потенциальные мировые запасы фосфоритных и апатитовых руд оцениваются от 84,5 до 174 млрд.т. Запасы фосфоритов в Казахстане составляют приблизительно 9-10 млрд.т.

Каратауский бассейн мелкозернистых фосфоритов, находящийся на северо-восточных отрогах хребта Малого Каратау Южного Казахстана, является крупнейшим как в мире, так и в Республике Казахстан. Ширина полосы Каратауского фосфоритоносного бассейна составляет 20-25 км. Прогнозные запасы фосфоритов микрозернистого типа в бассейне Каратау составляют 3 млрд.т. (по P_2O_5 – 740 млн.т.). Бассейн Каратау включает 45 месторождений на площади 2,5 тыс. кв. км с центром добычи в г. Жанатас. Основные запасы ($\approx 80\%$ фосфоритов) сосредоточены в шести крупнейших месторождениях южно-казахстанского рудного бассейна – Жанатас, Коксу, Кокджон, Аксай, Чулактау и Акжар – и составляют около трети разведанных ресурсов на территории СНГ. Фосфатное сырье Каратау имеет различный состав: от $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ до $Ca_{10}P_4C_2O_{22}(F,OH)_4$. Основным минералом месторождений является фторкарбонатапатит - $Ca_{10}P_5CO_{23}(F,OH)_3$. Ресурсы фосфатного сырья в Казахстане представлены осадочными фосфоритами. Основные массы фосфоритов сконцентрированы в зернах размером 0,1-0,2 мм. Содержание P_2O_5 в рудах составляет 24-26 %.

Жанатас, находящийся в 90 км к северо-западу от города Каратау является самым крупным эксплуатируемым месторождением бассейна Каратау.

Материалы и методы

Фосфориты месторождения Жанатас однотипны в целом. Плотные серые и темно-серые до черных образования микрозернистой структуры: фосфатные зерна и оолиты диаметром 0,08-0,2 мм тесно сгружены в фосфатном или фосфатно-карбонатно-кремнистом цементе.

Плотность руд 2,5-3 г/см³. Основным минералом является фторкарбонатит. Другие минералы в фосфорите присутствуют в виде халцедона, кварца и иногда полевых шпатов [1].

Нижний пласт месторождения Жанатас представлен фосфатно-кремнистой пачкой, сложенной в юго-восточной части в основном окварцованными фосфоритами, содержащими 22÷26 % P₂O₅ и 28÷33 % SiO₂. На северо-западе пачка сложена пелитоморфно-кремнистыми фосфоритами с тонкими прослоями фосфатизированных и карбонатизированных кремней, содержащих 15÷20 % P₂O₅ и до 35÷50 % SiO₂. Вся глубинная часть руд характеризуется повышенным содержанием карбонатов.

По содержанию основного вещества P₂O₅ (мас.%) на месторождении существуют четыре основных типа фосфатных руд: богатые (более 28,7 %), рядовые (23-28,7 %), бедные (15-23 %), фосфатно-кремнистые (10-15 % P₂O₅, 40-55 % SiO₂). Состав забалансовых руд помимо низкого содержания P₂O₅ и высокого содержания SiO₂ характеризуется также повышенным содержанием MgO и полуторных оксидов.

Богатые руды по содержанию магния (мас.%) классифицируются на низкомагнезиальные (до 2), магнезиальные (2-2,5) и высокомагнезиальные (более 2,5). Богатые руды используют для получения фосмуки и для кислотной переработки, рядовые – для электротермической переработки, бедные используются в смеси с рядовыми, а фосфатно-кремнистыми шихтуют рядовые руды.

В связи с требованиями сельского хозяйства о выпуске удобрений, содержащих практически всю усвояемую P₂O₅ в водорастворимой форме, в странах СНГ, а также за рубежом ведутся исследовательские работы по усовершенствованию процессов азотно-кислотного разложения фосфатов для получения удобрений, содержащих 85-100% водорастворимой P₂O₅.

Результаты и обсуждение

Для получения двойного суперфосфата с содержанием P₂O₅>46% из Каратауских фосфоритов с целью его дальнейшей аммонизации и получения NP-удобрения фосфориты необходимо предварительно обогатить. Исследования по обогащению фосфоритов методом флотации показали лишь незначительное повышение концентрации пятиоксида фосфора в фосфатном сырье, тогда как дополнительные затраты достаточно велики и увеличивают его себестоимость [4-7]. Наибольший интерес представляет азотно-кислотное разложение фосфоритов с частичным удалением CaO и нерастворимого остатка путем ввода серной кислоты. В данном случае избыток кальция удаляется в виде CaSO₄*2H₂O.

Результаты и их обсуждение. Цель работы состояла в исследовании процесса азотно-сернокислотного разложения низкосортного фосфорита месторождения Жанатас с частичным выводом кальция в виде фосфогипса и последующей аммонизацией пульпы с целью получения азотно-фосфорного минерального удобрения.

Для изучения кинетики разложения использовали представительную пробу фосфорита, полученную с месторождения Жанатас. На первом этапе в лабораторных условиях проведен физико-химический анализ фосфорита. Химический состав фосфатного сырья приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав фосфорита месторождения Жанатас

| P ₂ O ₅ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | н.о. | CO ₂ | H ₂ O | F |
|-------------------------------|------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|------------------|------|
| 20,9 | 38,2 | 6,5 | 0,68 | 0,64 | 16,95 | 14,2 | 0,5 | 1,43 |

Физико-химическое исследование фосфатного сырья проводили рентгенофазовым методом.

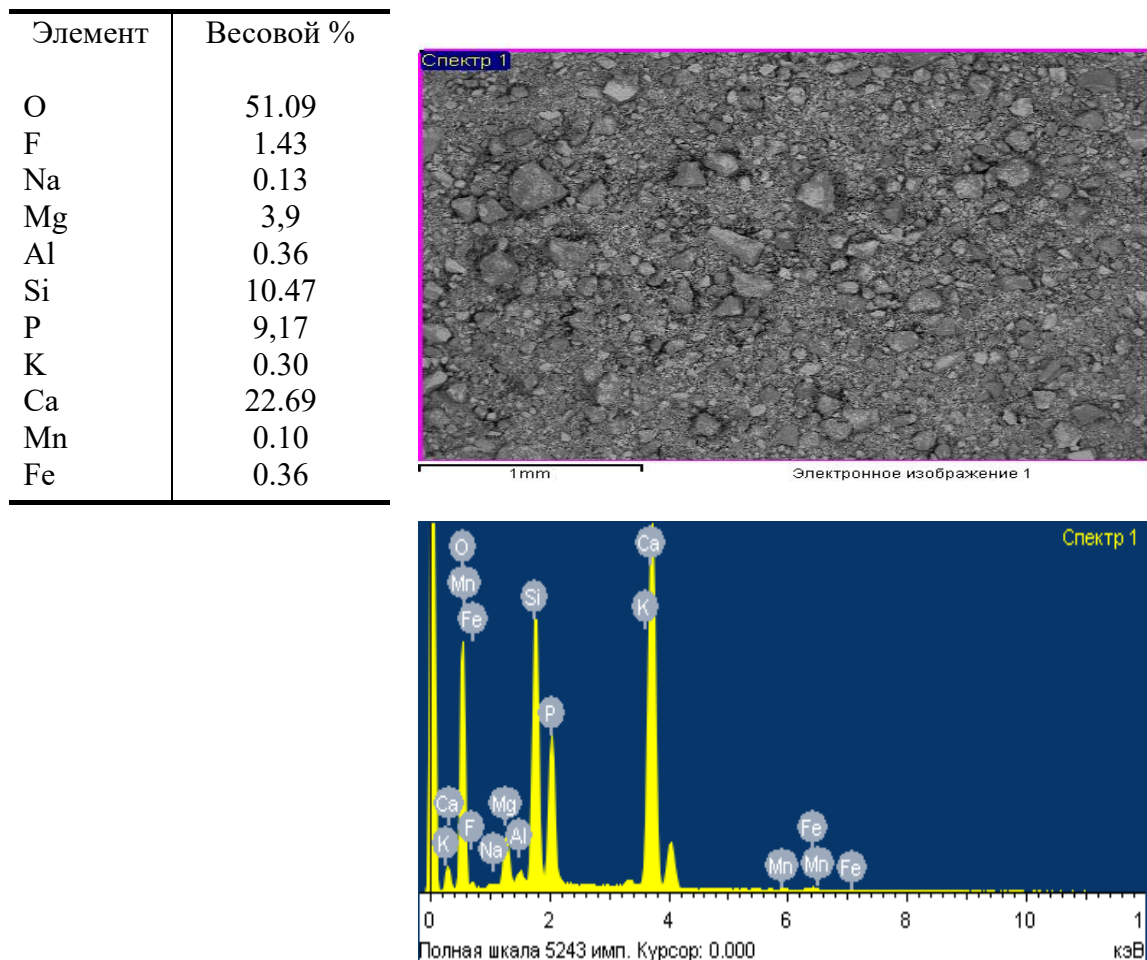


Рис.1 – Микроструктура и элементный анализ пробы фосфорита месторождения Жанатас

Содержание пятиоксида фосфора в азотно-кислотной вытяжке (АКВ) определяли при различных концентрациях азотной кислоты и различной температуре процесса, используя стандартные методики. Продолжительность процесса разложения – 40 минут. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость содержания P_2O_5 в азотно-кислотной вытяжке от концентрации азотной кислоты

| Концентрация HNO_3 , % | Количество HNO_3 от стехиометрического, % | Содержание P_2O_5 в растворе, % | Вес АКВ, g | Вес P_2O_5 в АКВ, g |
|--------------------------|---|-----------------------------------|------------|-----------------------|
| 40 ⁰ C | | | | |
| 25 | 1,15 | 10,15 | 197,04 | 20,00 |
| 30 | 1,15 | 10,00 | 202,43 | 20,24 |
| 40 | 1,15 | 10,29 | 198,10 | 20,39 |
| 50 | 1,15 | 10,81 | 189,75 | 20,51 |
| 50 ⁰ C | | | | |
| 25 | 1,15 | 9,89 | 204,16 | 20,20 |
| 30 | 1,15 | 10,46 | 195,33 | 20,43 |
| 40 | 1,15 | 10,46 | 197,07 | 20,62 |
| 50 | 1,15 | 10,01 | 207,08 | 20,73 |

На рис. 2 приведена зависимость массы P_2O_5 , перешедшей из фосфорита в жидкую фазу, от концентрации используемой азотной кислоты и температуры процесса азотно-кислотного разложения. Как видно из полученных результатов, с ростом концентрации азотной кислоты и повышением температуры процесса степень извлечения пятиоксида фосфора в азотно-кислотную вытяжку увеличивается. Максимальная степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу достигается в случае использования азотной кислоты с концентрацией 50% и температуре проведения процесса $50^{\circ}C$. Хотя при использовании азотной кислоты с концентрацией выше 50% степень разложения фосфорита, вероятно, несколько повышается, применять ее нецелесообразно, так как усиливается коррозия применяемого оборудования и выделение оксидов азота, образующихся при разложении азотной кислоты.

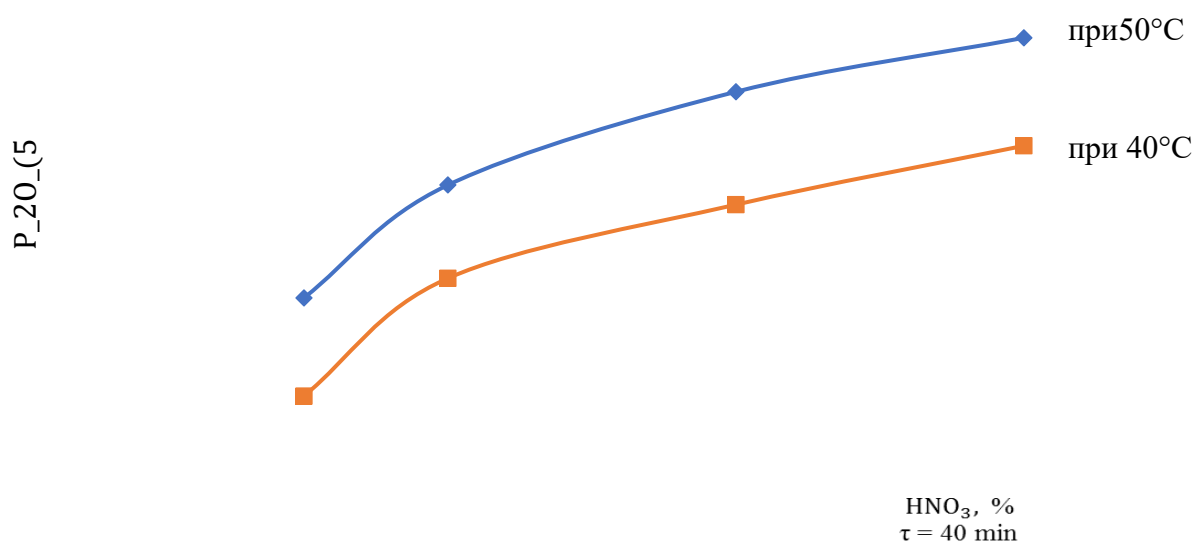


Рис. 2 – Зависимость массы P_2O_5 в азотно-кислотной вытяжке от концентрации азотной кислоты и температуры процесса разложения

Далее процесс разложения фосфорита изучали при использовании азотной кислоты с концентрацией 50%, взятой как оптимальная. Норма азотной кислоты – 115%.

Таблица 3 – Зависимость коэффициента извлечения P_2O_5 от температуры и продолжительности процесса разложения

| Продолжительность, min | Коэффициент извлечения P_2O_5 в раствор, % | | |
|------------------------|--|---------------|---------------|
| | $40^{\circ}C$ | $50^{\circ}C$ | $60^{\circ}C$ |
| 5 | 93,10 | 97,04 | 97,71 |
| 15 | 96,33 | 98,22 | 98,25 |
| 30 | 97,45 | 98,46 | 98,07 |
| 60 | 97,82 | 98,56 | 98,00 |

На рис.3 приведена зависимость коэффициента извлечения P_2O_5 в жидкую фазу от времени и температуры разложения исходного фосфорита азотной и серной кислотами.

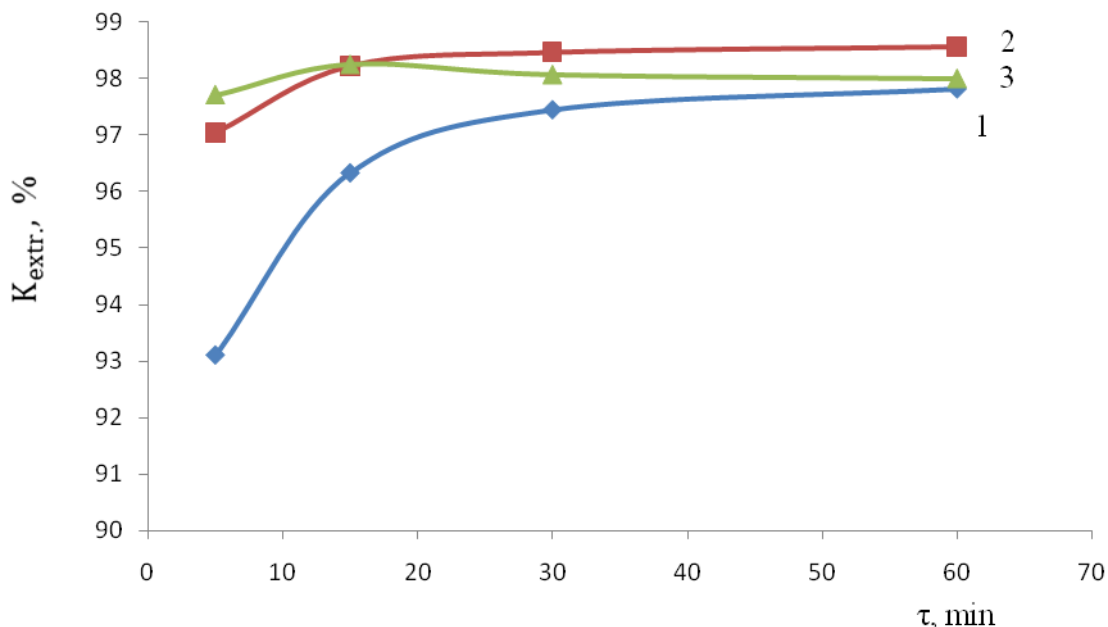


Рис. 3 – Зависимость коэффициента извлечения P_2O_5 в жидкую фазу в зависимости от времени и температуры азотно-сернокислотного разложения фосфатного сырья: 1 – 40°C, 2 – 50°C, 3 – 60°C (норма азотной кислоты – 115%)

Как видно, при разложении фосфорита азотной и серной кислотами степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу составляет 97-98% в течение 15-30 минут. Повышение температуры процесса разложения от 40 до 60°C оказывает влияние на растворение фосфатных минералов в основном в течение первых 10-15 минут. Так, степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу за 15 мин при температуре 40°C составила 96,33%, а при 60°C – 98,25%, за 60 мин – соответственно 97,82 и 98,00%.

Повышение температуры процесса в пределах от 40 до 50°C оказывает положительное влияние на степень извлечения P_2O_5 и скорость разложения фосфатов. Начиная с 60°C при длительности разложения более 15 минут наблюдается некоторое снижение степени перехода P_2O_5 из фосфорита в раствор.

Выводы. Предлагаемая технология азотно-сернокислотной переработки некондиционных фосфоритов месторождения Жанатас бассейна Каратау с частичным осаждением кальция в виде фосфогипса позволяет значительно повысить содержание P_2O_5 в экстракционной вытяжке и в результате ее последующей аммонизации получить кондиционное NP удобрение.

Список литературы

1. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М.: Химия, 1983. - 304 с.
2. Фосфаты в XXI веке: Монография/Под ред. Ю.А. Кипермана. – Алматы-Тараз-Жанатас: Ғылым, 2006.
3. Алшапов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке. Проблемы и их решение. Алматы. 2004. – 220 с.
4. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1989. - 352 с.
5. Химическая технология неорганических веществ. У.Қ. Бишимбаев и др. Технология минеральных удобрений. – Алматы: Книга, 2007.
6. Бестереков У.Б., Назарбекова С.П., Молдабеков Ш.М., Назарбек У.Б. Азотно-кислотное разложение фосфатного сырья: учебное пособие. – Шымкент: Алем, 2015. – 128 с.

7. Переработка некондиционных фосфоритов Каратау и техногенных отходов на удобрения /текст/ Ч.Ж.Джунбеков, Р.М.Чирникова, Т.М.Ошакбаев, Г.О.Нургалиева. Институт химических наук.им. Л.Б.Бектурова. – Алматы, Ғылым, 2000. -132 с.

References

1. Karmyshov V.F. Himicheskaya pererabotka fosforitov. – M.: Himiya, 1983. - 304 s.
2. Fosfaty v XXI veke: Monografiya/Pod red. YU.A. Kipermana. – Almaty-Taraz-Zhanatas: Gylym, 2006.
3. Alshapov R.A. Kazahstan na mirovom mineral'no-syr'evom rynke. Problemy i ih reshenie. Almaty. 2004. – 220 s.
4. Pozin M.E. Tekhnologiya mineral'nyh udobrenij. – L.: Himiya, 1989. - 352 s.
5. Himicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. U.Қ. Bishimbaev i dr. Tekhnologiya mineral'nyh udobrenij. – Almaty: Kniga, 2007.
6. Besterekov U.B., Nazarbekova S.P., Moldabekov SH.M., Nazarbek U.B. Azotno-kislotnoe razlozhenie fosfatnogo syr'ya: uchebnoe posobie. – SHymkent: Alem, 2015. – 128 s.
8. Pererabotka nekonditsionnyh fosforitov Karatau i tekhnogennyh othodov na udobreniya /tekst/ CH.ZH.Dzhunbekov, R.M.CHirnikova, T.M.Oshakbaev, G.O.Nurgaliev. Institut himicheskikh nauk.im. L.B.Bekturova. – Almaty, Gylym, 2000. -132 s.

М.М. Ескендирова*, М.З. Ескендилов, К.С. Жолдасбеков

аға оқытушы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан т.ғ.д., доцент, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан студент, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

*Корреспондент авторы: yesmm12@mail.ru

ТӨМЕН СҰРЫПТЫ ҚАРАТАУ ФОСФОРИТТЕРІНІҢ АЗОТ-КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ЫДЫРАУЫ

Түйін

Мақалада Қаратау бассейнінің Жаңатас кен орнының төменгі сортты фосфоритін күкірт және азот қышқылдарының қоспасымен, фосфогипс түрінде кальцийді жартылай тұндырумен және азотты-фосфорлы тыңайтқыш алу үшін қоймалжыңды аммонизациялау процесінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Жаңатас кен орны фосфориттерінің қасиеттері сипатталған. Фосфориттің ыдырауының оңтайлы режимін анықтау үшін қолданылған азот қышқылының концентрациясына азот қышқылы сығындысындағы P_2O_5 бөліп алу дәрежесінің байланыстылығы қарастырылған, сондай-ақ ыдырау процесінің температурасы мен ұзақтығына тәуелділігі зерттелді. Бастапқы фосфорит пен алынған өнімнің құрамы физика-химиялық талдау әдістері арқылы талданды. Ұсынылған әдіс Қаратау бассейніндегі Жаңатас кен орнының төмен сұрыпты фосфориттерін азот-күкірт қышқылымен өндеудің сығындысындағы P_2O_5 құрамын едәуір арттыруға және кейінгі аммонизация нәтижесінде кондициялы NP тыңайтқышын алуға мүмкіндік береді.

Кілттік сөздер: фосфорит, қышқылдың ыдырауы, азот-фосфор тыңайтқышы, фосфогипс, сорғыш, тәуелділік, байыту әдісі.

M.M. Yeskendirowa*, M.Z. Yeskendirow, K.S. Zholdasbekov

Senior lecturer, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

Dr.Tech.Sci., Associate Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

***Corresponding author's email:** yesmm12@mail.ru

NITRIC-SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF LOW-GRADE KARATAU PHOSPHORITES

Abstract

The presented article contains the results of studying a decomposition process of a low-grade phosphorite of the Zhanatas deposit of the Karatau Basin with a sulphuric and nitric acid mixture with a partial precipitation of calcium as phosphogypsum and the subsequent ammoniation of a pulp for the purpose of production of a nitrogen-phosphoric mineral fertilizer. Properties of phosphorite of the Zhanatas deposit were described. To determine an optimum regime of the phosphorite decomposition process the dependences of P_2O_5 extraction degree in the nitric acid extract on the concentration of applied nitric acid, temperature and duration of the process were studied. Initial phosphorite and the obtained products were analysed by means of physical and chemical analysis techniques. The offered way of nitric-sulphuric-acid processing of the off-grade phosphorite of the Zhanatas deposit of the Karatau Basin allows us to considerably increase a P_2O_5 content in the extract and to produce a nitrogen and phosphorus containing fertilizer as a result of its subsequent ammoniation.

Keywords: phosphorite, acid decomposition, nitrogen-phosphorus fertilizer, phosphogypsum, extraction, dependence, enrichment method.