

Саҳомиддин ХОДЖАМКУЛОВ,*Термезский инженерно-технологический институт**доцент кафедры химической технологии**E-mail: sahomiddin@mail.ru**+998-91-576-97-87***Холтура МИРЗАКУЛОВ,***Ташкентский химико-технологический институт**Директор ОЦ «ПП и ПКПК» при ТХТИ, профессор кафедры химической технологии неорганических веществ**E-mail: khchmirzakulov@mail.ru**+998-90-928-30-60***Сирожиддин ЗОИРОВ,***Термезский инженерно-технологический институт**студент кафедры химической технологии**E-mail: sahomiddin@mail.ru**+998-91-576-97-87***Мохичехра ШАЙМАРДАНОВА,***Термезский инженерно-технологический институт**доцент кафедры химической технологии**mokhichekhrashaymardanova@gmail.com***STUDYING THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE SUSPENSION FORMED DURING THE DEFLUORIDATION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID AND FILTRATION PROCESS PARAMETER COEFFICIENTS**

Annotation

The article presents data on the development of technology for defluoridation and desulfation of extraction phosphoric acid from phosphorites of the Central Kyzylkum region with sodium salts. The rheological properties of the suspension and the filterability of the pulp were studied. Optimal norms of the technological regime have been established, at which the mass ratio of liquid: solid in the suspension is not higher than 7:1, the pressure drop ΔP is 70-80 kPa, the concentration of polyacrylamide in the suspension is 2.0-3.5 mg/l, the height of the sediment layer is filter – 0.01 m.

Key words: extraction phosphoric acid, defluoridation, desulfation, suspension, filterability, pulp, sedimentation, density, viscosity, alkali metals, sediment separation.

EKSTRAKSION FOSFOR KISLOTASINI FTORSIZLANTIRISHDA HOSIL BO'LGAN SUSPENZIYALARNING FIZIK-KIMYOVIY XUSUSIYATLARINI VA FILTRLASH JARAYONI KO'RSATKICHLARINING TURLI KOEFFITSIYENTLARINI O'RGANISH

Annotatsiya

Maqolada Markaziy Qizilqum fosforitlaridan olingan ekstraksiyon fosfat kislotasini natriy tuzlari bilan ftorsizlantirish va sulfatlantirish texnologiyasini ishlab chiqish bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. Suspenziyaning reologik xususiyati va pulpaning filtrlanish xususiyatlari o'rganildi. Texnologik rejimning optimal me'yorlari o'rnatildi. Bunda suspenziyadagi S:Q fazalar nisbati 7:1 dan yuqori emas. Bosimlar farqi ΔP -70-80 kPa, suspenziyadagi poliakrilamid konsentratsiyasi 2,0-3,5 mg/l, filtrdagi cho'kma qatlaminin balandligi -0,01 m.

Kalit so'zlar: ekstraksiyon fosfat kislotasi, ftorsizlantirish, sulfatsizlantirish, suspenziya, filtrlanishi, pulpa, cho'ktirish, zichlik, qovushqoqlik, ishqoriy metallar, cho'kmani ajratish.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ БЕСФТОРИРОВАНИИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПАРАМЕТРАХ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ

Аннотация

В статье приведены данные по разработке технологии обесфторивания и обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов солями натрия. Изучены реологические свойства суспензии, фильтруемость пульпы. Установлены оптимальные нормы технологического режима, при которых массовое соотношение Ж:Т в суспензии не выше 7:1, перепад давлений ΔP -70-80 кПа, концентрация полиакриламида в суспензии 2,0-3,5 мг/л, высота слоя осадка на фильтре – 0,01 м.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, обесфторивание, обессульфачивание, суспензия, фильтруемость, пульпа, осаждение, плотность, вязкость, щелочные металлы, отделение осадка.

Введение. При обесфторивании ЭФК одним из самых сложных процессов является выделение Na_2SiF_6 [1], поскольку они осаждаются в виде мелких кристаллов с высокоразвитой удельной поверхностью [2;3]. Имеющиеся в литературе данные по выделению осадков и илстой части ЭФК в зависимости от различных параметров и пути интенсификации разделения твердой и жидкой фаз не могут быть основой для составления технологии.

Обзор литературы. При разработке технологии обесфторивания ЭФК путем осаждения фтора в твердую фазу с помощью щелочных металлов и последующего отделения осадка кремнефторидов натрия [4-8] важное значение имеют данные по реологическим и физико-химическим свойствам, образующихся фосфорнокислотных суспензий. Такие показатели как: плотность, вязкость, фильтруемость суспензий, микрогранулометрическая характеристика осадка, его удельное сопротивление и другие являются основными при подборе фильтровального оборудования, насосов, двигателей и других технологических оборудования [9].

В связи с этим было изучено влияние температуры и соотношения Ж:Т в суспензии, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК на плотность, вязкость и фильтруемость суспензий.

Методы исследований. Для снятия показателей по фильтруемости пульпы, образующейся в результате обесфторивания и обессульфачивания ЭФК путем введения в исходную кислоту фосфорита и раствора кислых фосфатов натрия, исследования проводили на модельной фильтровальной установке, имитирующие производственные условия в соответствии с известной методикой [9-10].

Заданное количество пульпы (30°C) отфильтровывали на вакуум-фильтровальной установке через два слоя фильтровальной ткани с поверхностью фильтрации 0,00385 м², фильтрат собирался в градуированную колбу Бунзена. Фильтрацию проводили при разрежении в системе 40-80 кПа. Конец процесса фиксировали по исчезновению жидкой пленки над осадком. Далее измеряли высоту слоя и определяли его массу.

Результаты и обсуждение. Анализ данных по плотности и вязкости суспензий, образующихся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК (табл. 1) показывает, что с увеличением содержания твердой фазы (α_T) плотность суспензий резко возрастает при всех исследованных температурах. При Ж:Т=25:1 этот показатель на 91-158 кг/м³ меньше, чем при Ж:Т, равном 3:1.

Таблица 1

Физико-химические свойства суспензий, образующихся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК

| Масс. соот. Ж:Т в сусп. | Содерже- тв. ф. в сусп. масс., % | Плотность, кг/м ³ | | | | Вязкость, МПа с | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|-----------------|-------|-------|-------|
| | | 20 °С | 30 °С | 40 °С | 50 °С | 20 °С | 30 °С | 40 °С | 50 °С |
| 3:1 | 25,00 | 1472,3 | 1442,8 | 1413,9 | 1382,1 | 21,45 | 18,97 | 17,07 | 16,16 |
| 5:1 | 15,70 | 1417,7 | 1387,8 | 1363,8 | 1340,0 | 19,64 | 17,37 | 16,31 | 15,11 |
| 10:1 | 9,10 | 1374,6 | 1354,1 | 1333,7 | 1312,8 | 16,46 | 15,11 | 14,44 | 13,75 |
| 15:1 | 6,25 | 1362,4 | 1347,3 | 1331,8 | 1317,2 | 13,98 | 12,98 | 12,32 | 11,71 |
| 20:1 | 4,80 | 1337,0 | 1325,5 | 1314,6 | 1301,7 | 11,81 | 10,90 | 10,26 | 9,69 |
| 25:1 | 3,85 | 1314,1 | 1309,8 | 1300,0 | 1291,9 | 9,78 | 7,60 | 5,53 | 4,40 |
| - | 0 | 1281,9 | 1272,1 | 1263,3 | 1254,2 | 7,04 | 5,25 | 4,14 | 3,20 |
| 7:1 | 12,50 | 1395,4 | 1332,2 | 1350,1 | 1331,5 | 18,01 | 16,31 | 15,71 | 14,50 |

Вязкость суспензий с увеличением доли твердой фазы от 3,85 до 25% возрастает практически прямолинейно. Повышение температуры от 20 до 50°C способствует снижению η на (2-5) МПа с.

С целью интенсификации процесса фильтрации сгущенной части суспензии были исследованы влияние разрежения в процессе фильтрации и толщина слоя осадка на поверхности фильтровальной ткани, а также количества и концентрации поверхностно-активного вещества - полиакраламида (ПАА) на коэффициент сопротивления осадка и повышение скорости фильтрации [11].

Процесс разделения суспензии, осуществляющейся путем создания разности давлений по обоим сторонам фильтровальной перегородки описывается следующим основным уравнением фильтрации:

$$\frac{dV}{Sd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{oc} + R_{ф.П.})} \quad (1)$$

Где: V- объем фильтрата, м³; S – поверхность фильтрования, м²; τ - продолжительность фильтрования, сек.; ΔP - разность давлений, н/м²; μ - вязкость жидкой фазы суспензии, н.сек./м²; R_{oc} - сопротивление слоя осадки, 1/м; $R_{ф.П.}$ - сопротивление фильтровальной перегородки, 1/м.

При $\Delta P = const$ объем фильтрата V (м³), прошедшего через 1 м² фильтрующей поверхности за время τ (сек), определяется по уравнению (2):

$$V^2 + 2VC = K\tau \quad (2)$$

Путем дифференцирования уравнения по (2) и его преобразованию получают следующее уравнение:

$$\frac{d\tau}{dV} = \frac{2}{K}V + \frac{2}{K} \cdot C \quad (3)$$

где: C – эквивалентный объем фильтрата, в (м). K – константа фильтрации, учитывающая режим процесса фильтрования и физико-химические свойства осадка и жидкости, м²/сек.

Данное уравнение (3) выражает прямолинейную зависимость между величинами $\frac{d\tau}{dV}$ и V и применяется для определения констант C и K по экспериментальным данным. Для этой цели откладываем по оси абсцисс величины измеренных объемов от V₁ до V_K, а по оси ординат величины отношений от $\frac{\Delta\tau_1}{\Delta V_1}$ до $\frac{\Delta\tau_K}{\Delta V_K}$. Для определения константы

K, как показано в качестве примера, на рис. 1 находим тангенс угла наклона прямой, который равен M=2/K, отсекающий на оси ординат (при q=0) отрезок N=2 C/K. Экстраполируя построенную по опытным точкам прямую находим величины M, N и рассчитываем K=2/M и $R_{ф.П.} = N\Delta P / \mu$. Результаты вычисления значений M, N, K и $R_{ф.П.}$ для всего диапазона изменения параметров процесса приведены в таблице 2.

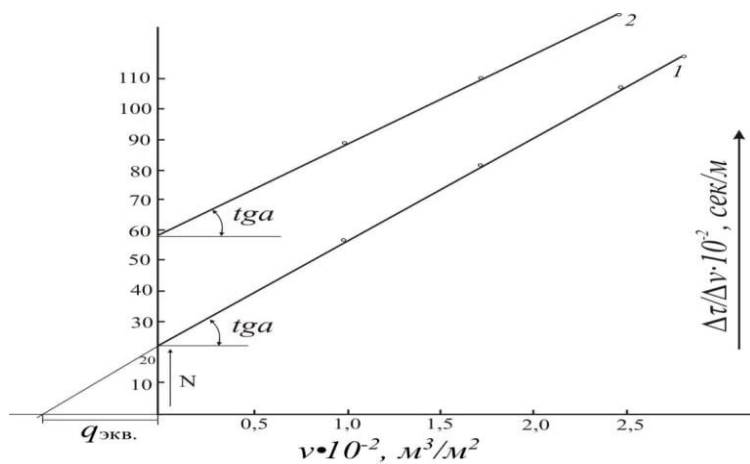


Рис. 1. Пример определения констант фильтрации фторсодержащего осадка. $\Delta P=40$ кПа, $h_{oc}=10$ мм. Концентрация ПАА, мг/л: 1 – 1,75; 2 – 7,0.

Имея все исходные данные, определяем удельное сопротивление осадка γ_{oc} по уравнению (4):

$$\gamma_{oc} = \frac{2\Delta P(1 - mX)}{K\mu\rho X} \quad (4)$$

Где: γ_{oc} - удельное массовое сопротивление осадка, м/кг, ρ - плотность жидкой фазы суспензии, кг/м³; X - массовая доля твердой фазы в суспензии; m - массовое отношение влажного осадка к сухому. По уравнению (4) на основании экспериментальных данных вычислены значения γ_{oc} , которые представлены на рис. 2. и 3.

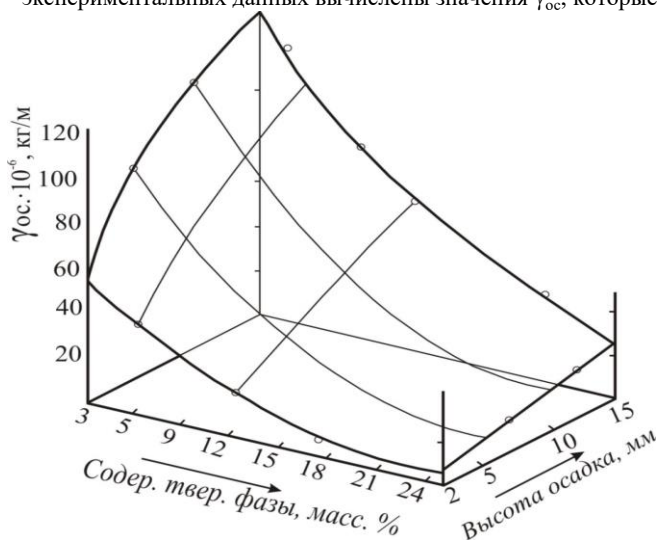


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления осадка от его высоты и содержания твердой фазы в суспензии. $\Delta P - 40$ кПа.

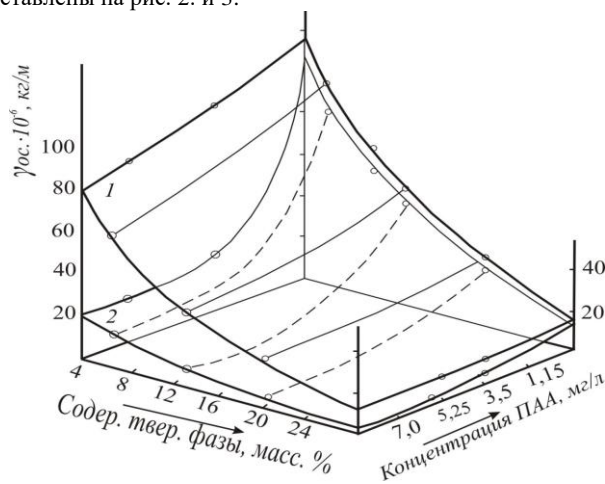


Рис. 3. Влияние содержания твердой фазы и ПАА в суспензии на удельное сопротивление осадка. ΔP , кПа: 1 – 40, 2 – 80.

При фильтрации суспензий в отсутствие ПАА удельное сопротивление осадка в наибольшей степени при прочих равных условиях (ΔP , h_{oc}) зависит от содержания твердой фазы (рис. 2.). Повышение от 4,80 до 15% приводит к разному снижению удельного сопротивления более чем в 3 раза.

При дальнейшем увеличении α_T до 25% γ_{oc} незначительно снижается в зависимости от η_{oc} и ΔP до $(20-7) \cdot 10^6$ кг/м. С увеличением разности давлений и высоты слоя осадка характер влияния Ж:Т в суспензии, являющегося функцией содержания твердой фазы, сохраняется.

С возрастанием высоты слоя осадка на фильтре удельное сопротивление при других неизменных параметрах увеличивается. Однако при этом η_{oc} увеличивается не пропорционально изменению высоты слоя осадка. Это позволяет сделать вывод, что осадок, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК, является малосжимаемым. Коэффициент сжимаемости осадков определяются по уравнению [11].

$$\gamma_{oc} = \gamma'_{oc} \cdot (\Delta P)^{S'} \quad \text{или} \quad \lg \gamma_{oc} = \lg \gamma'_{oc} + S' \lg \Delta P \quad (5)$$

Если величины γ'_{oc} или S' является постоянными, то в координатах $\lg \Delta P - \gamma_{oc}$ уравнению (5) изображается прямой линией, которой видно из рис. 4.

Она наклонна к оси абсцисс под углом, тангенс которого равен S' , и отсекает на оси ординат (при $\Delta P = 1$) отрезок, равный γ'_{oc} . В отсутствии ПАВ значение S' приблизится к 0 (табл. 3) и следовательно, осадок является несжимаемым.

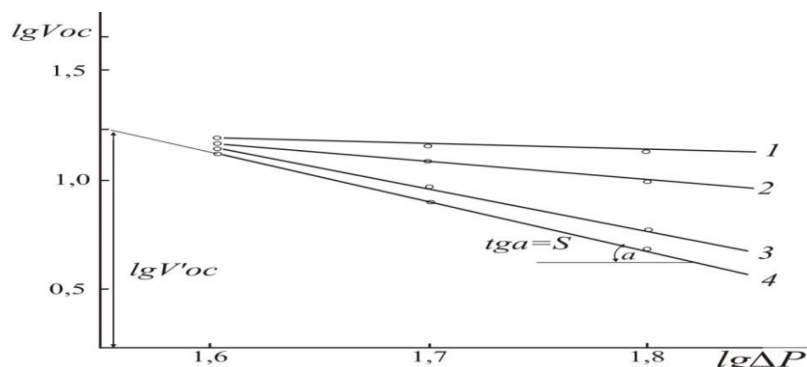


Рис. 4. Пример определения коэффициента сжимаемости фторфосфатного осадка. Ж:Т=7:1. Концентрация ПАА, мг/л: 1 – 0; 2 – 1,75; 3 – 3,5; 4 – 7,0.

Добавление в суспензию перед фильтрованием ПАА приводит к значительному уменьшению γ_{oc} , особенно при повышении ΔP (рис. 2.) Увеличение концентрации ПАА от 0 до 3,5 мг/л при Ж:Т = 7:1 приводит к снижению γ_{oc} при $\Delta P = 40 \text{ кПа}$ и $h_{oc} = 10 \text{ мм}$ с 39,3 до $35,1 \cdot 10^6 \text{ кг/м}$, а при $\Delta P = 80 \text{ кПа}$ с 36,9 до $9,4 \cdot 10^6 \text{ кг/м}$, т.е. почти в 4 раза. С уменьшением концентрации твердой фазы действия ПАА усиливается, и особенно заметно, при возрастании разности давлений. Малое изменение γ_{oc} с повышением концентрации ПАА от 3,5 до 7,0 мг/л свидетельствует о том, что существует оптимальная концентрация ПАВ, при которой удельное сопротивление осадка достигает минимального значения. Дальнейшее повышение количества добавки ПАА не приведет к интенсификации процесса фильтрования.

С увеличением концентрации ПАА коэффициент сжимаемости, имеющей отрицательное значение, уменьшается (табл. 2). Это свидетельствует о меньшем уплотнении осадка при большем перепаде давления и увеличении производительности фильтрации с ростом ΔP . При этом, в установленных оптимальных условиях скорости фильтрации пульпы увеличивается в среднем в 3,0-3,5 раза, т.е. от 100-120 до 300-400 $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$.

Таблица 2

| Коэффициент сжимаемости осадков | | | |
|---------------------------------|----------------------|--------|--------------------|
| Ж:Т | Количество ПАА, мг/л | S' | $\lg \gamma'_{oc}$ |
| 3:1 | 0 | -0,113 | 1,30 |
| | 1,75 | -0,690 | 2,05 |
| | 3,50 | -1,750 | 3,95 |
| | 7,00 | -2,250 | 4,48 |
| 7:1 | 0 | -0,125 | 1,75 |
| | 1,75 | -0,750 | 3,50 |
| | 3,50 | -1,895 | 4,57 |
| | 7,00 | -2,250 | 5,75 |
| 20:1 | 0 | -0,110 | 1,70 |
| | 1,75 | -0,630 | 3,00 |
| | 3,50 | -1,870 | 4,75 |
| | 7,00 | -2,190 | 5,48 |

Выводы и предложений. Таким образом, результаты исследования фильтрования суспензий, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК с помощью солей щелочных металлов в присутствии добавки фосфорита ЦК, показали, что оптимальными условиями процесса является: массовое соотношение Ж:Т в суспензии не выше 7:1, перепад давлений ΔP 70-80 кПа, концентрация ПАА в суспензии 2,0-3,5 мг/л, высота слоя осадка на фильтре – 0,01 м, производительность фильтрации на фильтрах выше приведенных условий достигает $5 \cdot 7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ($2200\text{-}2600 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$), по сухому осадку – 300-400 $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$, т.е. скорости фильтрации в присутствии ПАА увеличивается 3,0-3,5 раза по сравнению без применения ПАА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирзакулов Х.Ч., Волынскова Н.В., Садиков Б.Б., Меликулова Г.Э. Теоретические основы и технология кормовых фосфатов аммония, кальция и калия на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. -Ташкент. Издательство «Fan va ta'lim». – 2023. 304 с. ISBN 978-9943-9073-0-0
2. Гафарова А.Ф., Зайцев В.А., Шокин И.Н. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения. / Тр. МХТИ. - Москва. – 1973. – Вып. 73. – С. 18-21.
3. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1986. – 718 с.
4. Ходжамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирмусаева К.С., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса осаждения кремнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Журнал «Химическая технология. Контроль и управление». - Ташкент, -2016. -№1. -С. 34-40.
5. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Усманов И.И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Журнал «Химия и химическая технология». - Ташкент. -2020, -№2. -С. 36-39.

6. Ходжамкулов С.З., Хайитов Ш.М., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э. Исследование процесса обесфторирования экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов солями калия. // Журнал «Развитие науки и технологии». - Бухара. -2019, -№4. -С. 41-46.
7. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистки экстракционной фосфорной кислоты: Монография / ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, РФ. 2007. 304 с. ISBN 5-9616-0212-5.
8. Патент. МПК C01B 33/10. Ольшанский В.А., Крупин А.Г., Лазарчук В.В. Способ получения кремнефторида натрия. Дата подачи заявки:22.07.2002. Опубликовано: 10.04.2004. Бюл. №. с.1-5.
9. Михайлов М.А., Колзунов В.А. / В кн.: Физико-химические методы исследования и анализа солей, минералов. Владивосток: Изд-во АН СССР, 1972, с. 95-100.
10. Khodjamkulov S.Z., Khujamberdiev Sh.M., Melikulova G.E., Mirzakulov X.CH., Shaymardanova M.A. Separation of Phases Formed During the Process of Defluorization of Extraction Phosphoric Acid with Sodium Phosphates. - International Journal of Advanced Research in Science Engineering and Technology. Vol. 7, Issue 10, October 2020. pp. 15192-15196.
11. Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. –М.: Химия, 1980. 4-е изд. 400 с.