ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УДОБРЕНИЙ И УДОБРИТЕЛЬНОГО ПРЕЦИПИТАТА ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ

О.С.Бобокулова
Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент;
Н.Ш.Зулярова
Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент;
Р.Р.Тожиев
Международный институт пищевых технологий и инженерии, г. Фергана;
М.А.Самадий
Каршинский Государственный технический университет, г. Карши.
И.И.Усманов
Каршинский Государственный технический университет, г. Карши.

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований разложения фосмуки и отхода обогащения фосфоритов Ташкура Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Показано, что с повышением нормы 40% кислоты содержания P_2O_5, CaO и полуторных окислов снижаются и, соответственно, снижается содержание образующегося нитрата кальция. Степень извлечения P_2O_5 через 5 минут при температуре 40ºС повышается до 99,14%, CaO до 97,41% и фтора до 92,34%. Кислые азотнокислотные пульпы обладают приемлемыми реологическими свойствами и легко транспортируются, но практически не расслаиваются и не фильтруются.

Ключевые слова: необогащенное фосфатное сырье, минерализованная масса, азотная кислота, пульпа, реологические свойства.

Abstract. This article presents the results of a study of the decomposition of phosphorus flour and tailings from the beneficiation of phosphorites at Tashkura in Central Kyzylkum using nitric acid. It has been shown that with an increase in the 40% acid rate, the content of P2O5, CaO and sesquioxides decreases and, accordingly, the content of the resulting calcium nitrate decreases. The degree of extraction of P_2O_5 after 5 minutes at a temperature of 40°C increases to 99.14%, CaO to 97.41% and fluorine to 92.34%. Acid nitric acid pulps have acceptable rheological properties and are easily transported, but practically do not stratify or filter.

Key words: unenriched phosphate raw materials, mineralized mass, nitric acid, pulp, rheological properties.

Annotatsiya. Ushbu maqolada Markaziy Qizilqum cho'lida Toshkur fosforitini boyitish jarayonidan fosfor uni va chiqindilarining nitrat kislota yordamida parchalanishini o'rganish natijalari keltirilgan. Kislota darajasi 40% gacha oshishi bilan P_2O_5, CaO va bir yarimtali oksidlarning miqdori kamayishi va shunga mos

ISSN 3030-3907

ravishda hosil bo'lgan kaltsiy nitratining miqdori kamayishi ko'rsatilgan. 40°C haroratda 5 daqiqadan so'ng P_2O_5 ning chiqarib olish darajasi 99,14% gacha, CaO 97,41% gacha va ftor 92,34% gacha oshadi. *Kislota* nitrat *kislotali pul'palar qoniqarli reologik xususiyatlarga ega va oson tashiladi, biroq deyarli qatlamlanmaydi va filtrlanmaydi.*

Kalit so'zlar: boyitilmagan fosfat xom ashyosi, minerallashgan massa, nitrat kislota, pulpa, reologik xususiyatlar.

Введение.

Минеральные удобрения являются основным фактором, обеспечивающим подъем сельского хозяйства, и тем самым существенно влияют на решение проблемы продовольственной безопасности. Население Республики превысило 38 млн. человек и непрерывно увеличивается. Основными производителями минеральных удобрений являются предприятия АО «Узкимёсаноат», которые обеспечивают потребности в требуемом количестве азотными и калийными удобрениями и даже экспортируют. Фосфорсодержащими удобрениями агропромышленный комплекс обеспечен в ограниченном количестве из-за нехватки качественного фосфатного сырья. Отсутствие баланса между основными питательными компонентами азотом, фосфором и калием приводит не только к снижению урожайности растительной продукции, но и к различным заболеваниям.

В связи с истощением богатых по фосфору месторождений фосфатного сырья в последнее время наблюдается тенденция к вовлечению низкосорного фосфатного сырья, каким являются фосфориты Ташкура в Центральных Кызылкумах [1, 2]. Кызылкумский фосфоритный комплекс в настоящее время не в состоянии полностью обеспечить имеющиеся мощности в фосфатном сырье. По данным расширения фосфоритного комплекса его мощность с 716 тыс. тонн будет увеличена до 2664,5 тыс. тонн к 2026 году [3].

При увеличении выпуска мытого обожженного фосконцентрата образуется большое количество различных отходов в виде шлама, фосфоритной пыли, минерализованной массы, количество которых превышает 42% от общей массы добываемой фосфоритной руды и в которых содержится 12-14% фосфорного ангидрида [4].

Решение проблемы переработки необогащенного фосфатного сырья (НФС) и минерализованной массы (ММ) является актуальной проблемой не только химической промышленности, но и охраны окружающей среды, решение которой позволит вовлечь в переработку дополнительное количество фосфатного сырья, увеличить выпуск фосфорсодержащих

ISSN 3030-3907

удобрений, обеспечит сельское хозяйство дополнительным количеством фосфорсодержащих удобрений. Поэтому наши исследования были направлены на изыскание условий переработки отходов обогащения фосфоритов Ташкура и необогащенного фосфатного сырья (НФС) – фосмуки, которая используется только для производства простого суперфосфата [5].

Азотнокислотные методы получения фосфорсодержащих удобрений, в отличие от сернокислотных, позволяют использовать фосфатное сырье с низким содержанием фосфорного ангидрида [6]. В научно-технической литературе достаточно сведений по разложению фосфатного сырья азотной кислотой и установлению оптимальных технологических параметров процесса [6-8]. В частности, для фосфоритов ЦК процессы разложения азотной кислотой изучены при стехиометрической, неполной норме и нормах, превышающих стехиометрическую [9-11].

С целью вовлечения НФС и ФМ в производство фосфорсодержащих удобрений проведены исследования по разложению их растворами 57% азотной кислоты.

Объекты и методы исследования. В работе использованы фосфоритная мука состава (масс. %): P_2O_5-16,97; CaO – 47,02; MgO – 1,48; Fe_2O_3 – 1,28; Al_2O_3- 1,21; CO_2 – 15,44; SO_3 – 1,95; F- 1,92 H.O. – 6,99 и с кальциевым модулем 2.78 и минерализованная масса состава (масс. %): P_2O_5-12,86; CaO – 42,80; MgO – 0,80; Fe_2O_3 – 1,37; Al_2O_3- 1,17; CO_2 – 12,81; SO_3 – 2,00; F- 1,85 с кальциевым модулем 3,17. H.O. – 11,89, H_2O – 0,89 и с кальциевым модулем 3,17. Изучение процесса разложения фосфоритов проводили в фарфоровом стакане с механической мешалкой. В стакан засыпали фосфорит и заливали водой в количестве, обеспечивающем концентрацию вводимой 57% азотной кислоты 40%, на стадии разложения, и перемешивали 30 минут.

Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами анализа [12-14].

Результаты и обсуждение. Исследования по разложению НФС и ММ проводили при комнатной температуре, норме азотной кислоты от 100% до 150% от стехиометрии 40% азотной кислотой при постоянной скорости перемешивания. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Из таблицы видно, что с повышением нормы 40% азотной кислоты содержание основных компонентов фосфатного сырья снижается. Так, при разложении НФС содержание P_2O_5 снижается с 7,73% при норме 100% от стехиометрии до 5,09% при норме 150%, содержание CaO снижается с 13,10% до 9,20%, R_2O_3 с 1,73% до 1,16%.

ISSN 3030-3907

Таблица 1

Влияние нормы 40% азотной кислоты на химический состав азотнокислотной пульпы из НФС и ММ при норме кислоты 105%

№	HNO_3, %	Химический состав, масс. %			
		P_2O_5	CaO	R_2O_3	$Ca(NO_3)_2$
НФС					
1	100	7,73	13,10	1,73	38,36
2	105	7,38	12,65	1,66	37,04
3	110	7,05	12,22	1,57	35,79
4	125	6,12	11,04	1,38	32,34
5	150	5,09	9,20	1,16	26,95
ММ					
6	100	4,22	13,63	2,71	39,93
7	105	4,13	13,32	2,65	39,01
8	110	4,04	13,02	2,59	38,11
9	125	3,74	12,12	2,42	35,49
10	150	3,16	10,09	2,02	29,55

Аналогичная картина наблюдается и при разложении ММ. Содержание P_2O_5 изменяется с 4,76% до 3,56%, CaO с 15,63% до 11,57% и R_2O_3 с 0,95% до 0,71%.

Повышение нормы азотной кислоты приводит и к снижению содержания нитрата кальция. С повышением нормы азотной кислоты содержание нитрата кальция в пульпе снижается с 38,36% при норме 100% до 26,95% при норме кислоты 150% на разложение НФС и с 39,93% до 29,55% при разложении ММ.

На основании проведённых исследований по разложению ММ и НФС азотной кислотой показана возможность получения азотнокислотной пульпы, пригодной для дальнейшей переработки на азот и фосфорсодержащие удобрения.

Полученные результаты показали также, что независимо от нормы азотной кислоты, образующиеся пульпы практически не расслаиваются и не фильтруются.

Так как составы пульп НФС и ММ близки по составам и данные по составу НФС по основным компонентам пульпы даже несколько ниже, чем у составов ММ дальнейшие исследования проводили с использованием ММ.

Влияние продолжительности процесса разложения ММ 40% азотной кислотой при норме кислоты 105%, температуре процесса 40°С, при постоянной скорости перемешивания на степень извлечения P_2O_5, CaO и фтора приведены в таблице 2.

ISSN 3030-3907

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса на степень извлечения P_2O_5, CaO и F из ММ в раствор 40 % азотной кислоты при норме 105 %

№	Время, мин	Степень извлечения, %		
		P_2O_5	CaO	F
Температура 40 °C				
1	1	92,2	91,23	84,45
2	3	97,51	96,13	91,03
3	5	99,14	97,41	92,34
4	10	99,35	97,56	93,26
5	15	99,38	97,72	94,14
6	30	99,51	97,80	96,29

Из полученных данных видно, что за первую минуту взаимодействия в кислоту переходит 92,20% P_2O_5 и 91,23% CaO. Процесс разложения практически завершается в течении 5 минут и степень извлечения P_2O_5 превышает при этом 99%. При этих условиях степень извлечения CaO ниже, чем P_2O_5 и составляет 97,41%, что объясняется присутствием в составе ММ сульфата кальция.

В таблице 3 приведены данные изменения плотности и вязкости азотнокислотных пульп, полученных разложением ММ 40% азотной кислотой при нормах кислоты 100, 105 и 110% в зависимости от температуры.

С увеличением температуры пульпы плотность несколько снижается, а с повышением нормы кислоты повышается. Так, повышение температуры с 20°C до 40°C и 60°C плотность кислой пульпы при норме кислоты 105% снижается с 1,555 г/см^3 до 1,544 г/см^3 и 1,534 г/см^3, а с повышением нормы 40% азотной кислоты при температуре 20°C повышается с 1,552 г/см^3 до 1,556 г/см3 при норме кислоты 110%.

Таблица 3

Влияние температуры на реологические свойства азотнокислотной пульпы разложения ММ

Норма HNO_3, %	Плотность, г/см^3			Вязкость, мПа.с		
	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
100	1,552	1,541	1,530	33,79	24,87	19,99
105	1,555	1,544	1,534	28,34	20,85	16,81
110	1,556	1,547	1,536	22,05	15,94	12,69

Влияние температуры и нормы кислоты более существенно сказываются на изменении вязкости кислых пульп. Так, повышение

ISSN 3030-3907

температуры с 20°С до 40°С и 60°С приводит к снижению вязкости с 33,79 мПа.с до 24,87 мПа.с и 19,99 мПа.с.

Повышение нормы азотной кислоты приводит к снижению вязкости при температуре 20°С с 33,79 мПа.с при норме 100% до 28,34 мПа.с при норме 105% и до 22,05 мПа.с при норме 110%.

Полученные результаты свидетельствуют, что кислые пульпы азотнокислотного разложения ММ 40% азотной кислотой обладают приемлемыми реологическими свойствами и транспортабельны, но практически не расслаиваются и не фильтруются.

Таким образом проведенные исследования показали возможность получения раствора нитрата кальция разложением фосмуки и минерализованной массы 40% азотной кислотой, получения азотнокислотной пульпы с приемлемыми реологическими свойствами и высокой степенью разложения низкосортных фосфоритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент, 2013. – 460 с.
2. Мирзакулов Х.Х. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. – Ташкент, Изд-во «Навруз», 2019. 416 с.
3. Стратегия развития АО «Узкимесаноат» до 2025 года.
4. КаххаровЭ.М., Сейтназаров А.Р., Мирсалимова С.Р., Намазов Ш.С. Механическая активация фосфоритной руды в присутствии азотных солей. Труды республиканской НПК. Ташкент, 2022. С. 69-71.
5. А.А.Сапаров. Технология получения удобрительных осадков на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и азотной кислоты. Дисс. докт. фил. по техн. наукам, Термез,2022. 141 с.
6. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. В 2-х томах. Ташкент, Изд-во «Фан», 1976. 820 с.
7. Гольдинов А.Л., Копылев Б.А., Абрамов О.Б., Дмитревский Б.А. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Л.: Химия, 1982, 207 с.
8. Яхонтова Л.Д., Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Смиридонова И.А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. – М.: Химия. 1988.- 288 с.
9. Реймов А.М. Разработка технологии получения нитрокальцийфосфатных и нитрокальцийсульфофосфатных удобрений на основе разложения Кызылкумских фосфоритов при пониженной норме азотной кислоты. Дисс. к.т.н., Ташкент, 2004. 165 с.

ISSN 3030-3907

10. Ербобаев Р.Ч. Разработка безотходной технологии получения комплексных удобрений на основе азотнокислотной переработкифосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. д.ф.т.н., Ташкент, 2023. 140 с.
11. Каланов Г.У. Бардин С.В., Гиниятулина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Кинетика разложения бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Химическая технология. Контроль и управление. 2010, № 2. С. 8-10.
12. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. -М.: Госхимиздат. 1982. - 352 с.
13. Винник М.М., Ербанов Л.Н., Зайцев П.И. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1974. 218 с.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

ISSN 3030-3907