

**Низора ЗУЛЯРОВА,**  
ст. преподаватель Ташкентского химико-технологического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [n.zulyarova@mail.ru](mailto:n.zulyarova@mail.ru)  
Тел: 94 110 00 22

**Ойгул БОБОКУЛОВА,**  
доцент Ташкентского химико-технологического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [bobokulova79@mail.ru](mailto:bobokulova79@mail.ru)

**Илхам УСМАНОВ,**  
профессор Шахрисабзкий филиал Ташкентского химико-технологического института  
Республика Узбекистан, г. Шахрисабз  
E-mail: [n.zulyarova@mail.ru](mailto:n.zulyarova@mail.ru)

*Кимё технология институту аналитик ва физик-коллоид кимё кафедраси профессор Д.А. Хандамов тақриси асосида*

## MARKAZIY QIZILQUM FOSFORITLARI BOYITISH CHIQINDISINI NITRAT KISLOTA BILAN QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASI

Аннотация

Markaziy Qizilqum fosforitlari boyitish chiqindisini bir texnologik siklda suyuq azot-kaltsiyli o'g'itlar va o'g'itli pretsipitatga qayta ishlash hamda donador kaltsiy nitrat va suyuq azot-kaltsiyli o'g'itlarga qayta ishlashning optimal texnologik ko'rsatkichlari haqida ma'lumotlar berilgan.

**Калит so'zlar:** fosforitlarni boyitish chiqindilari, nitrat kislotasi, suyuq o'g'itlar, cho'kma, donador kalsiy nitrat, texnologik sxema.

## ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДА ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Аннотация

Приводятся сведения по азотнокислотной переработке отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов на жидкие азотно-кальциевые удобрения и удобрительный преципитат в одном технологическом цикле и оптимальные технологические параметры переработки жидких азотно-кальциевых удобрений в гранулированный нитрат кальция.

**Ключевые слова:** отход обогащения фосфорита, азотная кислота, жидкие удобрения, преципитат, гранулированный нитрат кальция, технологическая схема.

## TECHNOLOGY OF NITRIC ACID PROCESSING OF WASTE ENRICHMENT OF PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYL KUM

Annotation

Information is provided on nitric acid processing of phosphorite enrichment waste from the Central Kyzylkum region into liquid nitrogen-calcium fertilizers and fertilizer precipitate in one technological cycle and optimal technological parameters for processing liquid nitrogen-calcium fertilizers into granular calcium nitrate.

**Key words:** phosphorite enrichment waste, nitric acid, liquid fertilizers, precipitate, granulated calcium nitrate, technological scheme.

**Введение.** Более половины орошаемых земель Узбекистана подвержены засолению, в следствие чего их производительность в 1,5-2,5 раза ниже, чем незасоленных почв [1]. Засоление ухудшает и технологические качества хлопка-сырца. Наиболее эффективным способом повышения солеустойчивости сельхозкультур является применение нитрата кальция [2].

Кальций занимает особое место в поддержании равновесия элементов в тканях растений при засолении. При увеличении в тканях хлопчатника концентрации алюминия, магния, натрия, хлора и др. элементов недостаточность кальция усугубляется [3]. Потребность в кальции для высших растений настолько сильно выражена, что часто проявляется еще на стадии прорастания. Проростки начинают страдать раньше, чем исчерпываются запасы семени, чем обусловлена замочка семян в растворах нитрата кальция., которая способствует также увеличению всхожести семян.

Установлено также, что обеспеченность хлопчатника кальцием в значительной мере снижает токсическое действие ионов засоления на рост, развитие и урожайность. Если учесть, что площадь засоленных земель превышает 60% и потребность агрохимического комплекса Узбекистана в нитрате кальция составляет более 300 тысяч тонн в год, а его производство в республике отсутствует это ставит проблему выпуска нитрата кальция в разряд актуальнейших.

В Республике, в результате реализации конкретных широкомасштабных мер, достигнуты высокие результаты научных исследований по развитию технологии переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов и обеспечению агропромышленного комплекса фосфорсодержащими удобрениями. В третьем направлении новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы в качестве важных задач определено «...продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и увеличение объема промышленного производства в 1,4 раза...» [4]. В этом аспекте важное значение имеет разработка рациональной, экономически эффективной технологии переработки НФС и ММ с получением различных видов жидких и гранулированных азотных и фосфорных удобрений.

Нитрат кальция является побочным продуктом производств сложных азотно-фосфорных удобрений, получаемых азотнокислотным разложением богатого по фосфору апатитового сырья. Из-за наличия в его составе четырех молекул воды нитрат кальция обладает плохими физико-химическими свойствами. Улучшению физико-

химических и механических свойств тетрагидрата нитрата кальция посвящено множество работ [5-7]. Но ни один из разработанных способов не нашел промышленного применения. В промышленных условиях выпускаются жидкие азотно-кальциевые удобрения (ЖАКУ) на основе кальцийсодержащих отходов водочистки в незначительных объемах, из-за ограниченности количества кальцийсодержащих отходов в весенне-летний период [8].

**Методы.** Для увеличения объемов выпуска ЖАКУ и снижения себестоимости единицы азота в удобрении в качестве кальцийсодержащего сырья использовали кальцийсодержащий отход обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК) минерализованную массу (ММ). ММ масса имеет состав (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, н.о. – 11,89 и представляет собой частицы размером менее 7 мм. Для проведения исследований по разложению ММ азотной кислотой использовали измельченную до -1 мм фракцию. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [9-11].

**Результаты и обсуждение.** На первом этапе провели декарбонизацию ММ 57% азотной кислотой из расчета 100% на содержание  $CO_2$ . Обработку ММ проводили на установке, имитирующей форреактор. ММ быстро обрабатывали в цилиндрической части форреактора азотной кислотой и смывали водой через конусную часть в реактор разложения. Количество воды рассчитывали на образование 40% раствора азотной кислоты на разложение при общей норме 57% кислоты 105% на полное разложение ММ. В реактор одновременно вводили оставшуюся часть азотной кислоты и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут. По истечению заданного времени азотнокислотную пульпу переносили в реактор для аммонизации газообразным аммиаком.

Технологические параметры разложения ММ азотной кислотой были выбраны из установленных ранее исследований по разложению фосфоритов азотной кислотой [12-14]. Концентрация азотной кислоты 40% выбрана из соображения получения пульпы в реакторе разложения с плотностью 1,55-1,56 т/м<sup>3</sup>. Это способствует снижению пенообразования и интенсификации процесса получения азотнокислотной пульпы.

В результате аммонизации азотнокислотной пульпы до pH 6,5-7 и последующей фильтрации получено два вида удобрений – жидкое азотно-кальциевое (ЖАКУ) и фосфорсодержащее – удобрительный преципитат (УП) в одном технологическом цикле. Принципиальная технологическая схема переработки ММ с получением ЖАКУ и УП приведена на рисунке 1.

В таблице 1 приведен состав твердой фазы после аммонизации кислой пульпы в зависимости от pH. Из таблицы видно, что с повышением pH

Таблица 1

№	pH	Химический состав, масс. %				$P_2O_{5\text{ув.}}$ $P_2O_{5\text{общ.}}$ %	$CaO_{\text{ув.}}$ $CaO_{\text{общ.}}$ %
		$P_2O_{5\text{общ.}}$	$CaO_{\text{общ.}}$	$P_2O_{5\text{ув.}}$	$CaO_{\text{ув.}}$		
1	3	19,95	32,12	14,13	23,88	70,83	74,34
2	5,2	20,23	33,65	14,71	30,21	72,71	89,78
3	7,2	21,29	34,26	15,56	31,42	73,08	91,71

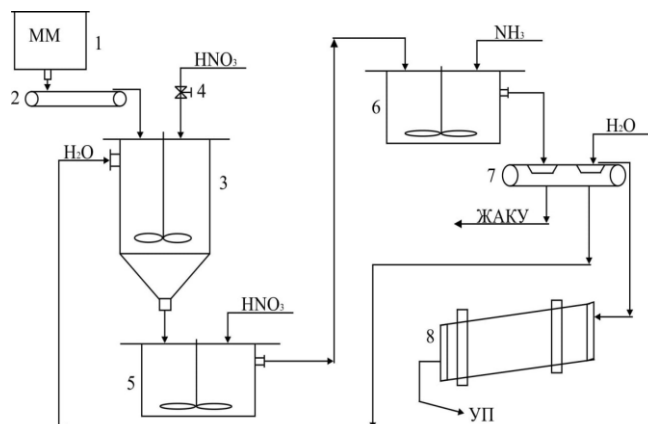


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки ММ с получением ЖАКУ и удобрительного преципитата

увеличивается содержание всех форм  $P_2O_5$  и CaO. УП при pH 7,2 содержит 21,29%  $P_2O_{5\text{общ.}}$ , 15,56%  $P_2O_{5\text{ув.}}$ , 34,26%  $CaO_{\text{общ.}}$  и 31,42%  $CaO_{\text{ув.}}$ .

Жидкая фаза представлена нитратами кальция, аммония и содержит 8% азота и 49,4% нитрата кальция.

ЖАКУ при всех своих преимуществах над гранулированными удобрениями являются сезонными, что ограничивает их выпуск в осенне-зимний период. Для устранения данного недостатка проведены исследования по получению гранулированных удобрений на основе ЖАКУ.

Получение гранулированного азотно-кальциевого удобрения на основе ЖАКУ позволит не только увеличить выпуск дешевых азотных удобрений для засоленных и слабо засоленных почв, но и осуществлять переработку отходов обогащения фосфоритов круглогодично, количество которых превышает 14 млн. тонн [15].

Исследования по получению гранулированного нитрата кальция проводили на опытной установке, состоявший из реактора с обогревом, насосом и аппарата барабан-гранулятор-сушилка (БГС) диаметром 0,8 м, длиной 3 м, углом наклона 3°С и производительностью 50 кг продукта в час. В качестве раствора нитрата кальция использовали ЖАКУ, полученное разложением ММ 40% азотной кислотой при норме 105% от стехиометрии, аммонизированное до pH 7 и плотностью 1,55 – 1,65 г/см<sup>3</sup>.

Раствор ЖАКУ упаривали в обогреваемом реакторе до содержания влаги 15-20%, вводили 5-7% ММ от массы плава, перемешивали и насосом подавали на пневматические форсунки аппарата БГС. В качестве подушки использовали мелкую фракцию нитроаммофоса.

Установлены оптимальные технологические параметры работы аппарата БГС: температура топочных газов на входе 350-400 °С, на выходе 110-115°С, температура в слое продукта 105-110°С.

При температуре ниже 350°С продукт содержит влагу и комкуется в огромные глыбы и прилипает к стенкам БГС.

При температуре топочных газов на входе 350-400°С процесс протекает нормально, без всяких затруднений, с хорошей завесой. В результате образуются гранулы размером 2-4 мм, доля которых превышает 95%. Доля мелкой (менее 2 мм) фракции не превышает 4%.

Полученный гранулированный товарный продукт характеризуется следующими показателями качества: массовая доля нитрата кальция в пересчете на СаО 32-33,3%, массовая доля общего азота 14-15%, массовая доля аммиачного азота 0,9-1,05%, массовая доля воды 0,4-0,6%, массовая доля нерастворимого остатка не более 0,5%, прочность гранул 8-9 мПа, рассыпчатость 100%, насыпной вес без уплотнения 1,08 т/м<sup>3</sup>, с уплотнением 1,15 т/м<sup>3</sup>. Полученный гранулированный нитрат кальция не слеживается, сохраняет 100% сыпучесть через 1 год хранения.

**Выводы.** Таким образом проведенные исследования позволили найти техническое решение позволяющее разделить азотнокислотную пульпу на основе ММ – отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов, получить два вида удобрений в виде ЖАКУ и УП, установить возможность грануляции ЖАКУ в аппаратах БГС с получением нитрата кальция с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н.Набиев, Р.Г.Осичкина, С.Т.Тухтаев. Сульфат калия с микроэлементами. Изд-во «ФАН», 1988, 164 с.
2. Р.А.Азимов. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. Ташкент, «ФАН», 1973. 204 с.
3. Б.М.Беглов, Ш.С.Намазов, А.Т.Дадаходжаев, Г.И.Ибрагимов. Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве. Ташкент, «Мехнат», 2001, 280 с.
4. Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»
5. Авт. свид. № 929616 (SU). Способ получения не слеживающегося нитрата кальция. Л.Е.Кондратьевская, Р.А.Азимов, В.М.Беглов, В.В.Бутов и др. Опубл. 23.05.1982. Бюл. № 19.
6. Авт. свид. № 1502551 (SU). Способ получения неслеживающегося нитрата кальция. М.Н.Набиев, К.Г.Садыков, Р.А.Азимов, А.М.Амирова, С.М.Таджиев и др. Опубл. 23.08.1989. Бюл. № 31.
7. Справочник азотчика. Изд. 2-ое, переработанное. М. Химия, 1987. С. 202-204.
8. Патент № 05606 (UZ). Способ получения жидкого азотно-кальциевого удобрения. Х.Ч.Мирзакулов, И.И.Усманов, С.А.Халмуминов, Г.Э.Меликулова. Опубл. 29.06.2018. Бюл. № 6.
9. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.И. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. - М. Химия, 1974. – 218 с.
10. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. -М.: Госхимиздат. 1982. - 352 с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия. 1970. - 360 с.
12. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. 1 Гольдинов А.Л., Копылев Б.А., Абрамов О.Б., Димитревский Б.А. -Л.: Химия, 1982. - 207 с.
13. Набиев М.Н. Азотно-кислотная переработка фосфатов. – Ташкент.: ФАН, 1976, 818 с.
14. Дмитревский Б.А. Физико-химические и технологические основы азотно-кислотной переработки фосфатного сырья. – Дисс. ... докт. техн. наук. – Л., 1980, 126 с.
15. Кахаров Э.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.