



УДК: 631.812.2

Нодир ЭРКИНОВ,

Базовый докторант Ташкентского химико-технологического института

E-mail: nodirbekerkinov0505@gmail.com

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Профессор Ташкентского химико-технологического института

E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

Назокат САИДМАХМУДОВА,

Студентка Ташкентского химико-технологического института

Руслан ЁРБОБОЕВ,

PhD, Ст. преподаватель Ташкентского химико-технологического института

Рецензент PhD Г.Абдурахманова

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНО-ФОСФОРНО-КАЛЬЦИЕВЫХ УДОБРЕНИЙ НА
ОСНОВЕ КЫЗЫЛКУМСКОГО ПРОМЫТОГО И ОБОЖЖЕННОГО ФОСФОКОНЦЕНТРАТА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАКА**

Аннотация

На основании теоретических и технологических исследований разработаны технические решения осуществления основных стадий азотнокислотной переработки Кызылкумского фосфоконцентрата (МОФК) (26,2 % P₂O₅) в гранулированный NPCa и жидкие NPCa (ЖАКУ) удобрения, содержащие 30,4 и 23,30 % питательных веществ.

Методология. Использовали фильтрование пульпы АКВ, образующейся из МОФК с азотной кислотой, получали NPCa путём нейтрализации жидких фаз аммиаком.

Ключевые слова: мытый обожженный фосфоконцентрат, азотная кислота, нитро-кальцийфосфатные пульпы, разделение, твердые и жидкие фазы, жидкий азотнокальцийвый удобрений.

**INVESTIGATION OF THE PROCESS FOR PRODUCING NITROGEN – PHOSPHORUS - CALCIUM
FERTILIZERS FROM KYZYLKUM WASHED AND CALCINED PHOSPHATE CONCENTRATE USING NITRIC
ACID AND AMMONIA**

Annotation

Based on theoretical and technological studies, technical solutions have been developed for implementing the main stages of nitric-acid processing of the Kyzylkum phosphoconcentrate (WCPH) (26.2% P₂O₅) into granulated NPCa and liquid NPCa (LNCF) fertilizers containing 30.4% and 23.30% nutrients, respectively.

Methodology. Filtration of the NAE slurry formed from WCPH and nitric acid was carried out, and NPCa fertilizers were obtained by neutralizing the liquid phases with ammonia.

Keywords: washed calcined phosphoconcentrate, nitric acid, nitro-calcium phosphate slurries, separation, solid and liquid phases, liquid nitric-calcium fertilizers.

**QIZILQUM YUVIB KUYDIRILGAN FOSFOKONSENTRATIDAN AZOT KISLOTASI HAMDA AMMIK ASOSIDA
AZOT-FOSFOR-KALSIYLI O'G'ITLAR OLISH JARAYONINI TADQIQ QILISH**

Annotsiya

Nazariy va texnologik tadqiqotlar asosida Qizilqum fosfokonsentratini (YuKFK) (26,2 % P₂O₅) azot kislotali qayta ishlashning asosiy bosqichlarini amalga oshirish bo'yicha texnik yechimlar ishlab chiqildi. Natijada 30,4 va 23,30% ozuqa moddalari saqlovchi granulalangan NPCa hamda suyuq NPCa (SAKO) o'g'itlari olingan.

Metodologiya. YuKFK ning azot kislotasi bilan o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan azotnokalsiyfosfat (AKF) bo'tqasini filtrlash jarayonlari amalga oshirilgan va suyuq fazalarni ammiak bilan neytrallash orqali NPCa o'g'itlari olingan.

Kalit so'zlar: yuvib kuydirilgan fosfokonsentrat, azot kislotasi, azot-kalsiy-fosfatli bo'tqalar, ajratish, qattiq va suyuq fazalar, suyuq azot-kalsiyli o'g'itlar.

Введение. Кислотная переработка природных фосфатов имеет своей целью перевод содержащегося в сырье фосфорного ангидрида в водорастворимую или усвояемую для растения форму. Природные фосфаты (апатиты и фосфориты) содержат в своем составе фосфорный ангидрид в основном в виде кальцийфторапатита Ca₅F(PO₄)₃, частично в виде гидроксилapatита. Процесс взаимодействия фосфатов с азотной кислотой весьма сложен по причине многокомпонентности образующейся системы. Степень разложения фосфата образующихся продуктов находится в зависимости от многих факторов и, в первую очередь, от расхода азотной кислоты [1-4].

Приведены результаты исследований разложения мытого обожженного фосфоконцентрата (МОФК) Централных Кызылкумов азотной кислотой при норме 80-120 %, соотношении Т:Ж=1:2,5- 3,3, температуре 40°C и продолжительности процесса 40 минут. После разложения нитрокальцийфосфатная пульпа разделена на твердые и жидкие фазы [5-8].

Результаты и обсуждение. Изучено также разложение фосфоритов ЦК азотной кислотой из расчета на образование монокальцийфосфата. При этом в азотной кислоте происходит как разложение, так и активация фосфатного

сырья в зависимости от стехиометрической нормы кислотного реагента. В этом процессе происходит следующая химическая реакция:

$2\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 14\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HF}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Изучены влияние нормы и концентрации азотной кислоты, соотношения Т:Ж на

химической состав кислой пульпы, жидкой фазы и коэффициент разложения фосфорита, результаты которых сведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние нормы азотной кислоты и соотношения Т:Ж на химический состав пульпы и коэффициент разложения МОФК (из расчета на образование МКФ)

№	Т:Ж	Химический состав пульпы, масс. %				CaO	N	F	pH	K _{раз.} %
		P ₂ O ₅								
		общ	води	усв(лк)	усв (Тр)					
Норма HNO ₃ -100 %										
1	1:2,5	7,49	5,81	6,95	6,05	16,49	7,22	0,74	-0,374	94,05
3	1:2,9	6,72	4,82	5,91	4,67	14,79	6,48	0,67	-0,075	95,56
5	1:3,3	6,09	4,30	5,36	4,10	13,42	5,88	0,6	0,123	96,25
Норма HNO ₃ -110 %										
1	1:2,5	7,50	5,90	6,99	6,10	16,52	7,38	0,69	-0,413	95,25
3	1:2,9	6,53	5,16	5,95	4,72	14,83	7,03	0,63	-0,123	95,75
5	1:3,3	6,10	4,45	5,41	4,31	13,44	6,37	0,56	0,029	96,48

Данные таблицы 1 показывают, что с увеличением нормы HNO₃ от 100 до 110% в полученных образцах NPCa-удобрений содержание общей формы P₂O₅ и CaO уменьшается от 7,50 до 6,09% и от 16,63 до 13,42% соответственно. Усвояемые формы P₂O₅ как по лимонной кислоте, так и по раствору трилона Б.

Таким образом, при увеличении количества жидкой фазы коэффициент разложения фосфоритов и pH среды в определенной степени увеличиваются, а с увеличением нормы кислоты коэффициент разложения также повышается и pH пульпы снижается за счет появления свободной азотной кислоты в пульпе. Содержание твердой фазы в АКВ составляет 4-5% от общей массы кислой пульпы, полученной при оптимальных условиях разложения.

В соответствии с полученными данными оптимальными технологическими параметрами при азотнокислотном разложении МОФК ЦК являются: нормы кислоты на образование монокальцийфосфата -100-110%, соотношение Т:Ж = 1:(2,5÷3,0), температура процесса -30-40°C и продолжительности процесса 30-40 мин.

Реологическая свойства кислой пульпы АКВ, образующейся при разложении МОФК азотной кислотой на образование монокальцийфосфата. При изучении реологических свойств пульп установлено, что с повышением нормы кислоты от 80 до 120% плотность при 20°C увеличивается с 1,537 г/см³ до 1,624 г/см³ при Т:Ж = 2,5 и с 1,330 г/см³ до 1,464 г/см³ при Т:Ж = 3,30, а с повышением температуры с 20°C до 80°C плотность при Т:Ж = 2,5 снижается с 1,537 г/см³ до 1,494 г/см³ и Т:Ж = 3,30 с 1,330 г/см³ до 1,306 г/см³ (норма HNO₃-80%), при Т:Ж = 1:2,5 с 1,624 г/см³ до 1,464 г/см³ и Т:Ж = 3,30 с 1,57 г/см³ до 1,42 г/см³ (норма HNO₃-120%).

Также изучены степень отстаивания и сгущение крупной нерастворимой фракции кислой пульпы АКВ и скорости фильтрации сгущенной части. Скорость фильтрации сгущенной части при норме 100% и уменьшении соотношения Т:Ж от 1:2,0 до 1:3,5 составляет 402,08-447,48 кг/м²·ч, а по фильтрату увеличивается до 221,14÷268,49 кг/м²·ч, причем на фильтре наблюдалось, что скорость фильтрации остатка снижается до 180,94÷178,99 кг/м²·ч. Такая же тенденция наблюдается и при норме кислоты 110%, т.е. с уменьшением соотношения Т:Ж скорость фильтрация по пульпе (411,66÷446,64 кг/м²·ч) и фильтрату (239,00÷285,85 кг/м²·ч) увеличивается, а по твердому остатку (172,90÷160,79 кг/м²·ч) уменьшается.

Далее были изучены процессы нейтрализации газообразным аммиаком кислой пульпы АКВ, полученной разложением МОФК азотной кислотой из расчета на образование монокальцийфосфата в зависимости от нормы и концентрации кислоты, степени аммонизации (pH) и химического состава (табл. 2).

Таблица 2

Влияние технологических параметров процесса на pH и химический состав аммонизированных пульп (N-110%на МКФ)

Конц HNO ₃ , %	Т:Ж	pH	Химический состав, (масс. %)					P ₂ O ₅ усв. / P ₂ O ₅ общ. x100%, лк	P ₂ O ₅ усв. / P ₂ O ₅ общ. x100%, Тр-Б	P ₂ O ₅ водн. / P ₂ O ₅ общ. x100%
			P ₂ O ₅	CaO	N _{нит.}	N _{амм.}	N _{общ.}			
49,23	1:2,5	2,045	7,00	14,91	7,67	4,38	12,05	97,82	88,04	16,80
		2,515	6,95	14,81	7,62	4,97	12,59	97,60	87,84	16,57
		3,035	6,91	14,72	7,57	5,55	13,12	97,38	87,64	16,34
		3,516	6,86	14,62	7,52	6,13	13,65	97,16	87,44	16,11
41,02	1:3,0	1,990	6,20	13,34	6,75	3,38	10,13	96,62	86,06	8,19
		2,524	6,16	13,26	6,71	3,91	10,62	96,40	85,86	7,87
		3,018	6,13	13,19	6,67	4,43	11,10	96,18	85,66	7,53
		3,498	6,09	13,11	6,63	4,95	11,58	95,96	85,46	7,16

Данные показывают, что с увеличением нормы азотной кислоты содержание общей и усвояемой формы P₂O₅ и CaO заметно уменьшаются, а содержание всех форм азота увеличивается. С увеличением pH содержание всех форм P₂O₅, CaO и N_{нит.} уменьшается, а N_{амм.} и N_{общ.} увеличивается.

Определено зависимость скорости фильтрации аммонизированной пульпы от технологических параметров и показателей, в которой скорость фильтрации по пульпе при 100% - ной норме кислоты, соотношении Т:Ж=1:2,5, pH от 2,013 до 2,868, температуре 20-60°C уменьшается от 225,77 до 110,65 кг/м²·с; по осадку - от 121,04 до 59,94 кг/м²·с; по фильтрату с 104,73 до 50,71 кг/м²·ч и в соотношении Т:Ж=1:3,0, при повышении pH среды с 2,052 до 2,925 скорость фильтрации растет с 176,44 до 291,07 кг/м²·ч соответственно; баланс - от 76,22 до 144,02 кг/м²·ч; по фильтрату наблюдалось увеличение скорости от 100,22 до 145,05 кг/м²·ч.

С целью увеличения скорости фильтрации аммонизированной пульпы процесс проводился в присутствии ПАВ ПАА-гель (табл. 3). Фильтрации подвергалась аммонизированная пульпа, полученная при pH=3,1; N_{HNO3}-110%, T:Ж=1:2,5, с использованием обеззоленной фильтровальной бумага и фильтровальной ткани, артикул №0326.

Таблица 3

ПАА-гель (конц. 100%), кг	Скорость фильтрация аммонизированной пульпы, кг/м ² ·ч			
	Температура, °С	по пульпе	по осадку	по фильтрату
Обеззоленные фильтровальные бумаги, кг/м ² ·ч				
0,017	40	408,15	200,05	208,10
	60	510,70	256,65	254,05
0,044	40	520,52	255,05	265,47
	60	624,62	313,90	492,72
0,080	40	535,42	262,35	273,07
	60	645,32	324,31	321,01
Фильтровальная ткань, артикул №0326, (полипропиленовая для КВФ), кг/м ² ·ч				
0,017	40	799,98	367,99	431,99
	60	1000,97	450,44	550,53
0,044	40	1020,22	469,30	550,92
	60	1224,26	550,92	673,34
0,080	40	1049,42	482,73	566,69
	60	1264,83	569,17	695,66

Жидкая фаза аммонизированной пульпы состоит в основном из нитрата кальция, аммония, воды, имеет относительно низкую концентрацию, может быть переработана в ЖАКУ с различным содержанием азота добавлением аммиака и др. Жидкую фазу аммонизированной пульпы для повышения pH и содержание общего азота аммонизировали в пределах pH 6,0-7,0 (табл. 4).

Таблица 4

Химический и солевой состав ЖАКУ, полученных аммонизацией жидкой фазы аммонизированной пульпы

Норма HNO ₃ , %	Т:Ж	Химический и солевой состав, масс. %						
		CaO	N _{общ.}	N _{нитр.}	N _{NH₄}	NH ₃ своб.	Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃
100	1:2,0	12,63	23,44	12,77	10,67	5,13	36,99	36,09
	1:2,5	9,55	21,37	12,06	9,30	2,47	28,51	31,58
	1:3,0	7,77	16,29	8,69	8,51	1,65	22,77	27,43
110	1:2,0	11,38	29,42	15,15	14,27	6,54	33,34	54,03
	1:2,5	9,42	23,30	11,83	11,47	5,80	27,55	40,73
	1:3,0	7,43	17,52	9,31	8,21	4,51	22,64	31,06

Химический состав NPCa-удобрения, полученного из МОФК азотнокислотным разложением (N - 110 %, T:Ж = 1:2,5) и нейтрализацией кислой пульпы АКВ газообразным аммиаком, исследован и представлен в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав гранулированный NPCa-удобрения №1

pH	Химический состав, масс. %					P ₂ O ₅ усов.		P ₂ O ₅ водн.	
	P ₂ O ₅	CaO	N _{нитр.}	N _{амм.}	N _{общ.}	P ₂ O ₅ общ.	отн. %лк	P ₂ O ₅ общ.	отн. %Тр-Б
2,045	17,48	24,76	4,45	7,37	11,82	98,64	98,64	88,78	22,08
2,515	17,23	25,10	4,39	8,27	12,66	98,24	98,24	88,42	20,98
3,035	16,96	25,44	4,34	9,09	13,43	97,84	97,84	88,06	19,51
3,516	16,80	25,88	4,32	10,03	14,35	97,44	97,44	87,70	17,96

Относительное содержание усвояемой по лимонной кислоте и водной форме P₂O₅ колеблется в пределах 98,64-97,44% и 17,96-22,08%.

Физико-химическими методами исследованы определены химический, минералогический и солевой состав NPCa-удобрений, полученного после фильтрации аммонизированной пульпы АКВ. Для проверки чистоты полученного нитрата кальция, моно- и двухкальцийфосфатного удобрения были сняты рентгенограммы (рис. 1).

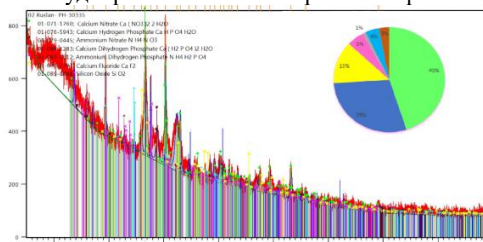


Рис. 1. Рентгенограмма немывтого NPCa-удобрения, полученного из твердой фазы аммонизированной пульпы (Т:Ж=1:2,5 и N-110%)

На рис. 2 показаны основные компоненты NPCa-удобрений, состоящих из нитрата кальция, моно- и дикальцийфосфата, полученного разложением МОФК азотной кислотой (соотношении T:Ж=1:2,5, N-110%) и нейтрализацией кислой пульпы газообразным аммиаком и отделением жидкой фазы пульпы.

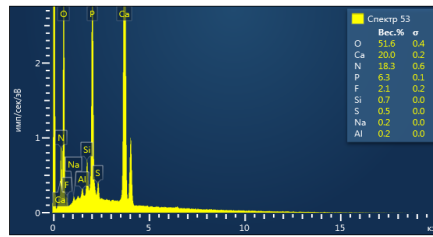


Рис. 2. Сканирующий микроспектральный анализ неотмытого NPK-удобрений, полученного из твёрдой фазы аммонизированной пульпы.

Разработана технологическая схемы, составлен материальный баланс, апробированы на модельной установки, установлены нормы технологического режима и рассчитана технико-экономическая эффективность производства NPK-удобрений и ЖАКУ.

Закключение. Таким образом, изучены химические составы, реологические свойства и скорости фильтрации, кислых и аммонизированных пульпы. Также определены оптимальные условия процесса получения из жидкой части аммонизированных пульпы ЖАКУ и твёрдой части – медленнодействующего NPK-удобрения. На основе исходного раствора, образующихся после фильтрации аммонизированных пульпы получены ЖАКУ, путем доаммонизации до pH 6-7, при необходимости добавкой некондиционной части аммиачной селитры и/или карбамида и стимуляторов роста растений. Изучены реологические свойства ЖАКУ, который оказался легкотекучим и транспортабельным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малявин А.С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов// Дисс.канд. техн. наук. Россия, Москва, 2006 г, 115 с.
2. Р.Ч. Ёрбобаев, Х.Ч. Мирзакулов, Б.Б. Садиқов, А.Р. Гайнуллина. Технология получения моно- и дикальцийфосфатных удобрений на основе Кызылкумского мытого обожженного фосфоконцентрата, азотной кислоты и аммиака // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2022. – №5 –С. 21 – 28 (02.00.00, №5)
3. Yorbobaev Ruslan, Mirzakulov Kholtura, Zikirov Husan, Olmurova Shakhodat. Technology of Complex Processing of Washed Burnt Concentrate of Central Kyzylkums with Nitric Acid//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 9. – Issue 8. – Pp. 19600-19606.
4. Сапаров А.А. “Марказий Қизилқум фосфоритларини нитрат кислота асосида ўғитли преципитат олиш технологияси” Дисс...канд. техн. наук. Ташкент, 2022. 119 с.
5. Р. Ч. Ёрбобаев. «Разработка безотходной технологии получения комплексных удобрений на основе азотнокислотной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. ... д.ф. (PhD) по тех наук. – Ташкент, 2023, 120 с.
6. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д. Ф., Свешникова Л. Б. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава / Химическая промышленность сегодня. 2012, №4, с. 5-8.
7. Зикиров Х.А., Мирзакулов Х.Ч., Ёрбобоев Р.Ч., Марказий Қизилқум бойитилмаган фосфат хомашёсини азот кислотали парчалаш жараёнини тадқиқоти/ «Инновационные технологии производства одиарных, комплексных и органоминеральных удобрений»./ Республиканская научно-практическая конференция с участием зарубежных ученых./ 13-14 декабря 2022 г.г. Ташкент. 63-64 с.
8. Мирзакулов Х.Ч. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. - Ташкент. Изд-во «Навруз». – 2019. – 416 с. ISBN 978-9943-56-262-2.