ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ

Зулярова Нигора Шарафиддиновна
ст. преподаватель
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: n.zulyarova@mail.ru

Бобокулова Ойгул Соатовна
доцент
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bobokulova79@mail.ru

Тожиев Рустамбек Расулович
доцент
Ферганского политехнического института,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: kenjayev.kmirjalol@mail.ru

Усманов Илхам Икрамович
профессор
Шахрисабзкий филиал
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Шахрисабз
E-mail: n.zulyarova@mail.ru

TECHNOLOGY OF NITRIC ACID PROCESSING OF TECHNOGENIC WASTE OF PHOSPHORITE ENRICHMENT

Nigora Zulyarova
Senior lecturer
of Tashkent institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Oygul Bobokulova
Associate professor
Tashkent institute of chemical technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Rustambek Tojiev
Associate professor
of Fergana Politechnic institute
Republic of Uzbekistan, Fergana

Ilxam Usmanov
Professor
of Shakhrisabz Branch of Tashkent institute of chemical technology
Republic of Uzbekistan, Shakhrisabz

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований разделения жидкой и твёрдой фаз продуктов разложения минерализованной массы – отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Показано, что образующаяся пульпа обладает не расслаивающейся консистенцией и не поддаётся фильтрации. Установлены оптимальные технологические параметры процесса разделения фаз путём предварительной аммонизации пульпы газообразным аммиаком до pH 5-7,5.

Библиографическое описание: ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Зулярова Н.Ш. [и др.]. 2023. 5(110). URL: *https://7universum.com/ru/tech/archive/item/15485*

ABSTRACT

The results of studies of the separation of the liquid and solid phases of the decomposition products of the mineralized mass - a waste product of the enrichment of phosphorites of the Central Kyzylkum with nitric acid are presented. It is shown that the resulting pulp has a non-separating consistency and is not amenable to filtration. The optimal technological parameters of the phase separation process were established by preliminary ammonization of the pulp with gaseous ammonia to pH 5-7.5.

Ключевые слова: минерализованная масса, азотная кислота, аммонизация, фильтрация, удобрительный преципитат, жидкие азотно-кальциевые удобрения.

Keywords: mineralized mass, nitric acid, ammonization, filtration, fertilizer precipitate, liquid nitrogen-calcium fertilizers.

В связи с сокращением пригодных для земледелия почв, дефицитом пресной воды и увеличением народонаселения планеты резко обострилось обеспечение населения земли продовольствием. Одним из путей решения продовольственной проблемы является повышение урожайности сельскохозяйственных культур, внедрение новейших технологий обработки почвы, применение высокоурожайных сортов культур и водосберегающих методов выращивания растений, использование минеральных и органоминеральных удобрений, средств защиты растений, стимуляторов роста и развития растений, микроэлементов [1-7].

Химическая промышленность занимает ведущие позиции в экономическом развитии Узбекистана. Она обеспечивает агропромышленный комплекс необходимыми минеральными удобрениями, пестицидами, дефолиантами и другими средствами химизации. На сегодняшний день сельское хозяйство полностью обеспечивается азотными и калийными удобрениями, тогда как потребность в фосфорсодержащих удобрениях обеспечивается на 30-35%. Практически отсутствуют производства комплексных NPK-удобрений для капельного орошения, органоминеральных и микроудобрений.

Химические предприятия, производящие фосфорные удобрения работают на фосфатном сырье, добываемом в Центральных Кызылкумах с низким содержанием фосфора (16,2% P_2O_5), высоким содержанием карбонатов (до 30% CO_2) и повышенным значением кальциевого модуля ($CaO:P_2O_5$ = 2.8-3.5). Такое сырье практически не пригодно для переработки на фосфорсодержащие удобрения [8, 9]. На заводы поставляется мытый, обожженный фосконцентрат, получаемый комплексным обогащением фосфоритной руды, при котором образуется большое количество фосфорсодержащих отходов, что составляет 42% от исходного количества P_2O_5 в исходной руде [10]. На Кызылкумском фосфоритном комплексе сложилось более 14 тыс. тонн отходов в виде минерализованной массы, хвостов обогащения, пылевидной фракции. Ежегодно при обогащении фосфоритов ЦК в отвалы уходит более 135 тыс. тонн P_2O_5. Если учесть содержание фосфора в отходах обогащения, запасы руды необогащенного фосфатного сырья и изыскать возможность вовлечения их в промышленное производство, то можно увеличить поставки фосфорсодержащих удобрений сельскому хозяйству. В этом аспекте наиболее перспективным являются методы азотнокислотной переработки [11-13].

Преимущество азотной кислоты заключается в том, что практически исключается образование как твердых, так и жидких отходов, так как азотная кислота используется двусторонне: как источник активного иона водорода, для разложения фосфатного сырья, так и в качестве носителя азота – полезной составной части жидких и твердых удобрений [11].

Отсутствие в Узбекистане производств по получению фосфорных и жидких удобрений азотнокислотной переработкой фосфоритов ЦК связано с трудностями разделения продуктов разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой и необходимостью вымораживания или связывания нитрата кальция в сульфат кальция введением серной кислоты или сульфатных солей [14-16].

Таким образом, исследования, направленные на изыскание эффективных способов переработки вторичных ресурсов химической промышленности - отходов обогащения фосфоритов ЦК - минерализованной массы (ММ) в производство минеральных удобрений очень актуальны как в плане экологической, социальной так и экономической точек зрения.

Для изучения процесса переработки отхода обогащения фосфоритов ЦК использовали ММ 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, н.о. – 11,89, H_2O – 0,89 с кальциевым модулем 3,17, неконцентрированную 57% азотную кислоту и газообразный аммиак.

Исследования проводили на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реактора с механической мешалкой и помещённого в термостат. Анализ исходного сырья, полупродуктов, готовых удобрений на содержание основных компонентов проводили известными методами химического анализа [17-19].

Влияние температуры и продолжительности процесса на степень разложения ММ 40% азотной кислотой при её норме 105% изучено при температурах 40, 50 и 60°С и постоянной скорости перемешивания. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что процесс разложения ММ азотной кислотой протекает с большой скоростью и за первую минуту взаимодействия в кислоту переходит 92,20-94,84% P_2O_5, 91,23-93,46% CaO и 84,45-88,03% фтора в интервале температур 40-60°С. Процесс разложения практически завершается в течении 5-10 минут и степень извлечения P_2O_5 составляет 99,14-99,98%. При этих условиях степень

извлечения CaO ниже, чем P_2O_5 и составляет 97,41-98,13%, что объясняется присутствием в составе ММ до 2% сульфата кальция. Степень извлечения фтора составляет 92,34-94,84%.

На рисунке 1 приведены данные степени извлечения P_2O_5 в раствор 40% азотной кислотой в зависимости от температуры и продолжительности взаимодействия компонентов. Из рисунка видно, что процесс извлечения P_2O_5 через 5 минут превышает 99%.

Таблица 1.

Влияние температуры и 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	-	
5	15	99,38	97,72	94,14
6	30	99,51	97,80	96,29
Температура 50 °C				
7	1	93,1	91,82	86,37
8	3	98,04	97,01	92,03
9	5	99,44	97,97	93,56
10	10	99,63	-	
11	15	99,64	98,22	95,14
12	30	99,71	98,33	97,44
Температура 60 °C				
13	1	94,84	93,46	88,03
14	3	99,64	97,33	93,37
15	5	99,98	98,13	94,84
16	10	99,98	-	
17	15	99,98	98,36	96,53
18	30	99,98	98,45	98,09

Принимая во внимание, что при нейтрализации нитратно-фосфатных растворов до pH 3 производительность фильтрации по влажному не отмытому осадку повышается со 170 кг/м^2.ч, в отсутствие нитрата аммония, до 1250-1600 кг/м^2.ч, при отсутствии нитрата аммония, изучено влияние степени аммонизации продуктов азотнокислотного разложения ММ в интервале pH 3-7 [20]. Полученные данные приведены в таблице 2.

Если азотнокислотная пульпа с pH -1,25 обладает не расслаивающейся консистенцией и практически не фильтруется, то при pH 3 скорость фильтрации составляет по пульпе 524 кг/м^2.ч, 1652 кг/м^2.ч при pH 5 и 2380 кг/м^2.ч при pH 7.

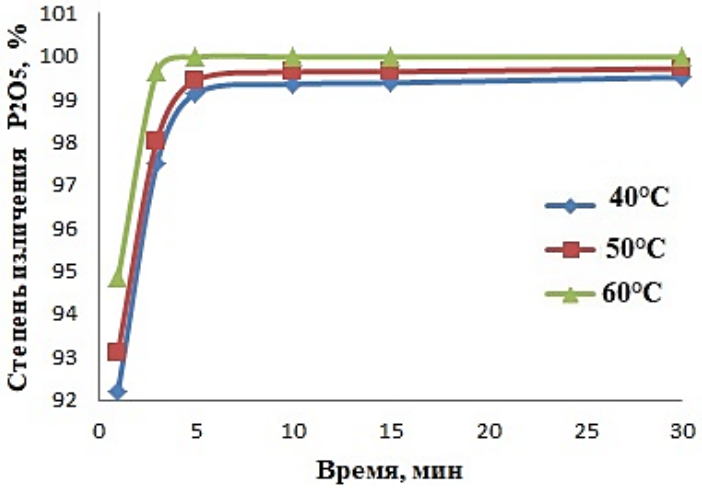

Рисунок 1. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень извлечения P_2O_5

На основе полученных результатов по разделению аммонизированных продуктов разложения ММ азотной кислотой разработано техническое решение возможности получения в одном технологическом цикле двух видов удобрений – жидкого азотно-кальциевого удобрения и медленно действующего удобрительного преципитата.

Таблица 2.

Влияние степени аммонизации азотнокислотной пульпы на процесс фильтрации

№	pH	Скорость фильтрации, кг/м² *ч		
		по пульпе	по фильтрату	по осадку
1	-1,25	Практически не фильтруется		
2	3	524	371	125
3	5	1652	1168	457
4	7	2380	1676	657

Жидкое азотно-кальциевое удобрение является эффективным средством для засоленных и слабо засоленных почв, а преципитат ценным фосфорным удобрением для внесения под зябь [21. 22].

Разработана блок-схема переработки минерализованной массы на жидкие азотно-кальциевые удобрения и преципитат – дикальцийфосфат (рис. 2)

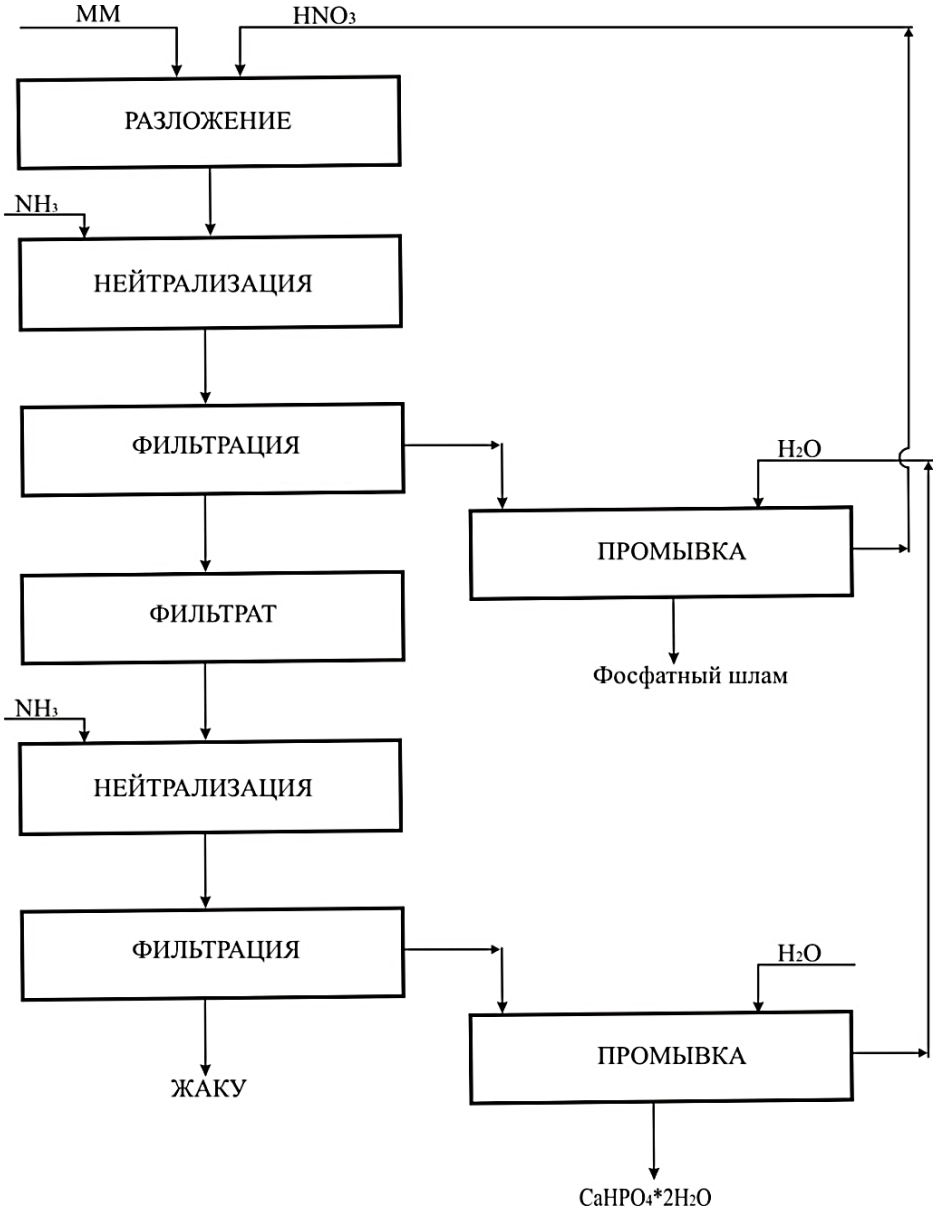

Рисунок 2. Блок-схема переработки минерализованной массы

Блок-схема является основой для разработки технологической схемы и материального баланса переработки минерализованной массы на жидкие азотные и фосфорные удобрения. При нейтрализации продуктов разложения минерализованной массы газообразным аммиаком до pH 3 осаждаются фосфаты полуторных окислов и частично кальция. Дальнейшая аммонизация фильтрата до pH 6,5-7,5 позволяет получить жидкое азотно-кальциевое удобрение.

Осадок, полученный при pH 3 представляет собой фосфатный шлам в виде фосфатов железа, алюминия, фторида и фосфата кальция. Осадок при pH 7представляет собой, в основном, двухводный дикальцийфосфат.

Проведенные исследования позволили установить возможность переработки техногенных отходов обогащения фосфоритов азотнокислотной переработкой на два вида минеральных удобрений в одном технологическом цикле. Для этого необходимо продукты разложения минерализованной массы азотной кислотой нейтрализовать газообразным аммиаком до pH 3 или 7 отделить образовавшиеся осадки. Осадок при pH 3 представляет собой фторфосфатный шлам, а при pH 7 очищенный от полуторных окислов и фторида кальция преципитат. Жидкая фаза является жидким азотно-кальциевым удобрением.

Список литературы:

1. Каноатов Х.М., Шеркузиев Д.Ш., Ортикова С.С., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А. Разработка технологии получения одинарных и комплексных удобрений по основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. Ташкент, Изд-во «Навруз», 2019. 193 с.
2. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Дадаходжаев А.Т., Юлдашев Ш.Х., Ибрагимов Г.И. Нитрат кальция его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве. Ташкент. – «Мехнат», 2001. 280 с.
3. Мельников Л.Ф. Органоминеральные удобрения. Санкт-Петербург. Изд-во Политехнического университета, 2013. 542 с.
4. Хамракулов З.А., Тухтаев С.Т., Аскарова М.К. Хлорат кальций- магниевый дефолиант на основе минерального сырья Узбекистана. Фергана, Изд-во “Фаргона”, 2017. 163 с.
5. Хамидов Е.Х., Шарипов Х.Т. Стимуляторы роста растений на основе гуанилгидрозонов и их комплексов с металлами. Труды республиканской научно-практической конференции. Ташкент, 2022. С. 272-273.
6. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И. Технология одинарных и сложных удобрений с мимкроэлементами. Изд-во Lambert Academic Publishing, 2020. 159 с.
7. Костин В.И. Применение регуляторов роста и борной кислоты для внекорневой подкормки. /В.И. Котин, О.Г.Музурова, Е.Е.Сяпуков. Сахарная свекла. – 2012. - № 5. – С. 19-20.
8. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент, 2013. – 460 с.
9. Мирзакулов Х.Х. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. – Ташкент, Изд-во «Навруз», 2019. 416 с.
10. 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. 69-71.1
11. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. В 2-х томах. Ташкент, Изд-во «Фан», 1976. 820 с.
12. Гольдинов А.Л., Копылев Б.А. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Л.: Химия, 1982, 207 с.
13. Яхонтова Л.Д., Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Смиридонова И.А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. – М.: Химия. 1988.- 288 с.
14. Абдурахманов Э. Фосфориты Центральных Кызылкумов и переработка их на удобрения азотнокислотным методом. Дисс….канд. техн. наук. Ташкент, 1986. 155 с.
15. Позин М.Е. Технология минеральных солей. В 2-х т.-Л.: Химия. 1970.-1556 с.
16. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М.: 1983. – 304 с.
17. 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.
18. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. -М.: Госхимиздат. 1982. - 352 с.
19. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия. 1970. - 360 с.
20. Абдуллаева Е.Н. Азотнокислотная переработка магнезиальных фосфатов в удобрения и кормовые добавки. Дисс. … канд. техн. наук. Ленинград, 1983. 253 с.
21. Азимов Р.А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. – Ташкент. Фан, 1973. – 204 с.
22. Шамуратова М.Р., Султонов Б.Э. Намазов Ш.С. Каймакова Д.А. Получение преципитата на основе мытого обожженного фосфоритового концентрата. Universum. Технические науки. Выпуск 7 (40), июль, Москва, 2017. С. 30-36.