

РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ И АММОНИЗИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Ёрбобаев Руслан Чориевич

базовый докторант, Ташкентский химико-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: yorbobaev@mail.ru

Суванов Фаррух Равианович

мл. науч. сотр., НПП «Ilm-fan texnologiyalar»
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: suvanovfarrux@mail.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

проф., Ташкентский химико-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

Усманов Ильхам Икрамович

ст. науч. сотр., Ташкентский химико-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: ift2015@mail.ru

DECOMPOSITION OF CENTRAL KYZYLKUM PHOSPHORITES WITH NITRIC ACID AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ACIDIC AND AMMONIATED SOLUTIONS

Ruslan Yorbobaev

PhD student of Tashkent institute of chemical technology,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Farrux Suvanov

junior scientific researcher, LLC “Ilm-fan texnologiyalar” ,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kholtura Mirzakulov

professor of Tashkent institute of chemical technology,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ilkham Usmanov

senior scientific employee of Tashkent institute of chemical technology,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований разложения различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов – необогащенного фосфатного сырья, мытого сушеного концентрата и пылевидной фракции азотной кислотой при норме 100–125 %, концентрации 55 %, температуре 50 °С и продолжительности процесса 25 минут.

Показано, что с повышением нормы азотной кислоты содержание в азотнокислотной вытяжке CaO, P₂O₅ и R₂O₃ существенно снижается и в зависимости от фосфатного сырья содержание P₂O₅ составляет 19,82–24,13 %, CaO – 6,41–11,61 %, R₂O₃ – 0,46–0,93 %, н.о. – 3,32–4,98 %.

Плотности азотнокислотных вытяжек после отделения нерастворимых остатков изменяются от 1,528 г/см³ до 1,655 г/см³ в зависимости от нормы кислоты на разложение в интервале температур 20–80 °С. При этих параметрах вязкость составляет 76,08–193,09 мПа*с.

Для аммонизированных до pH 5,5 пульп сохраняются те же закономерности, что и для кислых растворов.

ABSTRACT

Results of research of the decomposition of various types of Central Kyzylkum phosphorites – non-enriched phosphate raw materials, washed dried concentrate and pulverized fraction with nitric acid at a rate of 100–125%, a concentration of 55%, a temperature of 50 °C and a process duration of 25 minutes are presented.

It is shown that with an increase in the norm of nitric acid, the content of CaO, P₂O₅ and R₂O₃ in the nitric acid extract significantly decreases and, depending on the phosphate raw material, the content of P₂O₅ is 19.82–24.13%, CaO 6.41–11.61%, R₂O₃ 0.46–0.93%, i.r. 3.32–4.98%.

The densities of nitric acid extracts after separation of insoluble residues vary from 1.528 g/cm³ to 1.655 g/cm³ depending on the rate of acid decomposition in the temperature range of 20–80 °C. For these parameters, the viscosities are 76.08–193.09 MPa*s.

For pulps that are ammoniated to a pH of 5.5, the same regularities remain as for acidic solutions.

Ключевые слова: фосфориты, азотная кислота, разложение, азотнокислотная вытяжка, аммонизация, плотность, вязкость.

Keywords: phosphorites, nitric acid, decomposition, nitric acid extract, ammonification, density, viscosity.

Введение. Фосфориты Центральных Кызылкумов (ЦК) являются единственным фосфатным сырьем для химической промышленности республики [3; 11]. Запасы фосфоритов ЦК оцениваются в количестве 43,5 млн тонн 100 %-ного P₂O₅. Однако по содержанию основного компонента фосфора относятся к бедным рудам. Из-за высокого кальциевого модуля, содержания глинистых минералов, органических веществ и хлора эти фосфориты без предварительного обогащения, отмытки от хлора и термообработки не приемлемы для производства аммофоса [18; 21; 17].

В настоящее время на химические предприятия поставляется 716 тыс. тонн мытого, обожженного фосконцентрата. Для этого добывается 1875 тыс. тонн руды, из которой 1158 тыс. тонн или 134 770 тонн P₂O₅, что составляет 42 % от количества добываемой руды, не пригодны для промышленного получения экстракционной фосфорной кислоты [2; 4]. Необогащенное фосфатное сырье представляет собой измельченную фосфоритную муку и содержит 16–18 % P₂O₅, отход обогащения фосфоритов – пылевидная фракция содержит около 18 % P₂O₅, мытый сушеный концентрат содержит 20–22 % P₂O₅, МОФК – не менее 26 %.

С другой стороны, известно, что азотнокислотный метод переработки фосфатов имеет определенные преимущества перед сернокислотным способом. Путем азотнокислотного разложения можно наиболее полно и комплексно перерабатывать фосфатное сырье без образования многотоннажного отхода производства – фосфогипса, используя при этом не только химическую энергию азотной кислоты, но и ее нитратный анион, с которым в удобрение вводится ценный питательный компонент – азот [5; 6; 12; 16]. Благодаря этому стоимость азотной кислоты определяется стоимостью азотной составляющей и, в отличие от серной кислоты, не увеличивает стоимость удобрения. К тому же азотнокислотный метод менее требователен к качеству фосфатного сырья, чем сернокислотный, вследствие меньшей растворимости соединений железа и алюминия в образующейся азотнофосфорнокислотной вытяжке.

Кроме того, с запуском Дехканабадского калийного завода открывается возможность наладить

производство полноценных NPK-удобрений на основе только местного сырья.

Производство сложных удобрений азотнокислотным разложением нашло применение во многих странах мира. Наибольшее распространение получили норвежский процесс производства нитрофосфатов по способу Odda и его усовершенствованные варианты [22; 23; 15; 8; 9].

Впервые процесс разложения фосфоритов ЦК азотной кислотой изучен в работах [1; 13; 14]. Авторы указывают, что разложение руды без ее предварительной прокалки и декарбонизации сопровождается образованием мелкоячеистой устойчивой пены с диаметром 2–3 мм. При почти равном содержании карбонатов стабильность пены в 3–4 раза выше, чем в случае фосфорита Каратау [19]. Оптимальными условиями разложения концентрата 55 %-ной азотной кислотой при ее норме 110 %, рассчитанной на содержание CaO и MgO, является температура 50 °C и время взаимодействия 10–15 мин. При этом в раствор извлекается более 99 % P₂O₅.

Методы исследований. Химия процессов азотнокислотной переработки фосфатов ввиду многокомпонентности системы весьма сложна. Азотнокислотная вытяжка представляет собой сложный раствор, содержащий фосфорную кислоту, нитраты кальция, магния, полуторных окислов, кремневую и кремнефтористоводородную кислоты и другие соединения. Поскольку разложение фосфатов проводится обычно с избытком азотной кислоты, в вытяжке присутствует еще и свободная азотная кислота. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [10; 7; 20].

Результаты и обсуждение. Для осуществления технологического процесса получения азотнофосфорных удобрений необходима физико-химическая характеристика полупродуктов. Разложение фосфоритов осуществляли азотной кислотой концентрации 55 % при температуре 50 °C, времени взаимодействия 25 минут и постоянном перемешивании.

Составы азотнокислотных растворов разложения фосфатов после отделения нерастворимого остатка приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Состав азотнокислотных растворов фосфатов

Норма HNO ₃ , %	СОСТАВ РАСТВОРОВ, МАСС. %			Содержание н.о. в пульпе, %
	CaO	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	
Необогащенная руда				
100	24,13	8,11	0,93	4,41
105	23,30	7,75	0,89	4,20
110	22,51	7,40	0,85	4,00
115	21,75	7,06	0,82	3,80
120	21,02	6,73	0,78	3,61
125	20,34	6,41	0,75	3,43
Пылевидная фракция				
100	20,59	8,16	0,96	3,72
105	20,12	7,99	0,94	3,64
110	19,66	7,82	0,92	3,56
115	19,20	7,65	0,90	3,47
120	18,74	7,48	0,88	3,40
125	18,29	7,32	0,86	3,32
Мытый сушеный концентрат				
100	23,00	11,61	0,57	4,98
105	22,68	11,03	0,55	4,69
110	21,39	10,62	0,52	4,43
115	21,23	10,22	0,50	4,21
120	20,66	9,80	0,48	3,90
125	19,82	9,37	0,46	3,77

Для подбора схемы и оборудования, а также установления пригодности существующего оборудования для производства разрабатываемых удобрений необходимо знать реологические свойства образующихся пульп.

В связи с тем что химический состав кислых пульп, полученных из различного фосфатного сырья, различается незначительно, изучение реологических свойств проводили на фосфоритной муке Ташкура. Вязкость и плотность образцов азотнокислотных пульп и растворов после отделения нерастворимого остатка устанавливали при температурах 30–80 °С.

В таблице 2 представлены зависимости изменения плотности азотнокислотных вытяжек из необогащенной фосмуки Ташкура, полученных при нормах HNO₃ от 100 до 125 %.

Из данных таблицы 2 видно, что в интервале температур 20–80 °С плотность кислых пульп составляет 1,528–1,655 г/см³. С увеличением температуры плотность пульп равномерно снижается. Зависимость плотности от температуры практически линейная.

Вязкость кислых растворов в интервале температур 20–80 °С составляет 76,08–193,09 мПа·с (табл. 3).

Таблица 2.

Плотность азотнокислых растворов разложения необогащенного фосфатного сырья

Норма HNO ₃ , %	Плотность, г/см ³						
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С
100	1,655	1,637	1,618	1,601	1,584	1,568	1,551
105	1,651	1,632	1,613	1,596	1,579	1,563	1,546
110	1,646	1,628	1,609	1,592	1,575	1,558	1,542
115	1,642	1,623	1,604	1,587	1,571	1,554	1,538
120	1,638	1,619	1,600	1,583	1,566	1,549	1,533
125	1,633	1,614	1,595	1,578	1,562	1,545	1,528

Таблица 3.

Вязкость азотнокислых растворов разложения небогатенного фосфатного сырья

Норма HNO ₃ , %	Вязкость, мПа·с						
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С
100	193,09	143,64	120,47	105,91	97,80	90,89	87,09
105	183,28	135,44	113,91	101,30	94,99	88,56	84,08
110	175,07	129,43	109,81	98,00	91,79	85,79	81,88
115	167,47	124,52	105,91	94,79	88,99	83,58	79,68
120	160,56	120,72	102,70	92,09	87,09	81,88	77,58
125	155,62	117,54	100,30	90,78	85,48	80,16	76,08

Данные по плотности аммонизированных до рН 5,5 азотнокислотных вытяжек приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Плотность аммонизированных азотнокислотных вытяжек

Норма HNO ₃ , %	Плотность, г/см ³						
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С
100	1,496	1,477	1,457	1,442	1,426	1,412	1,394
105	1,482	1,465	1,447	1,429	1,415	1,402	1,387
110	1,485	1,470	1,455	1,441	1,426	1,412	1,402
115	1,494	1,482	1,467	1,460	1,446	1,437	1,426
120	1,502	1,489	1,480	1,470	1,458	1,448	1,441
125	1,509	1,494	1,481	1,471	1,462	1,454	1,446

Из данных таблицы 4 видно, что в интервале температур 20–80 °С плотность аммонизированных пульп составляет 1,394–1,509 г/см³.

Для аммонизированных растворов наблюдаются те же закономерности, что и для кислых пульп. То есть с увеличением температуры при постоянной норме азотной кислоты плотность снижается, тогда как при увеличении нормы азотной кислоты при сохранении постоянной температуры плотность

повышается. Причем зависимость плотности от температуры при постоянной норме азотной кислоты практически линейная, а зависимость плотности от нормы азотной кислоты при постоянной температуре нелинейная.

После аммонизации азотнокислотной вытяжки ее вязкость увеличивается почти в 1,36–2,36 раза и составляет 139,26–335,64 мПа·с (табл. 5).

Таблица 5.

Вязкость аммонизированных азотнокислотных вытяжек с рН 5,5

Норма HNO ₃ , %	Вязкость, мПа·с						
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С
100	253,01	212,50	181,39	161,72	150,20	143,32	139,26
105	263,73	219,84	187,77	164,46	154,25	147,95	143,04
110	276,45	229,16	196,89	171,54	160,32	153,41	148,35
115	292,25	242,78	207,11	179,08	166,97	159,66	154,75
120	308,54	257,22	218,34	189,67	175,85	167,87	162,06
125	335,64	277,96	230,60	201,83	187,33	179,76	176,35

У аммонизированных растворов вязкость также снижается с повышением температуры и повышается с увеличением нормы азотной кислоты.

Изучение реологических свойств кислых и аммонизированных пульп показывает, что они обладают приемлемой текучестью и могут транспортироваться перекачивающими устройствами без особых ограничений.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность переработки различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Кислые растворы и аммонизированные пульпы обладают приемлемыми реологическими свойствами и могут транспортироваться перекачивающими устройствами без особых трудностей.

Список литературы:

1. Абдурахманов Э., Амирова А.М., Ильяшенко В.Я. Нерастворимые остатки при азотнокислотном разложении фосфоритов Джерой // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 1984. – № 1. – С. 48–52.

2. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Состояние и перспективы разработки инновационных технологий в области фосфорных удобрений из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Тезисы докладов первой международной конференции «Ресурсосберегающие технологии переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в фосфорсодержащие удобрения и фосфорные соли». – Ташкент, 2016. – С. 4–5.
3. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент, 2013. – 460 с.
4. Волинскова Н.В. Разработка и усовершенствование технологии производства фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов : дис. ... д-ра техн. наук. – Ташкент, 2019. – 196 с.
5. Гольдинов А.Л., Копылев Б.А. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. – Л. : Химия, 1982. – 208 с.
6. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
7. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М. : Госхимиздат, 1982. – 352 с.
8. Малявин А.С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М. : ОАО НИУИФ, 2006. – 18 с.
9. Методы азотнокислотной переработки фосфатного сырья в сложные удобрения // Обзор. инф. сер. «Минеральные удобрения и серная кислота». – М. : НИИТЭХИМ, 1977. – 47 с.
10. Методы анализа комплексных удобрений / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 218 с.
11. Мирзакулов Х.Ч. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. – Ташкент, 2019. – 412 с.
12. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфоритов: в 2 т. – Ташкент : ФАН РУз, 1976. – 820 с.
13. Набиев М.Н., Абдурахманов Э., Амирова А.М. Азотнокислотное разложение фосфоритов Центральных Кызылкумов участка Джерой // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 1983. – № 6. – С. 49–52.
14. Набиев М.Н., Абдурахманов Э., Амирова А.М. Влияние предварительного обжига на процесс азотнокислотного разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 1984. – № 4. – С. 20–23.
15. Развитие направления азотнокислотных методов переработки фосфатного сырья в НИУИФ / В.Г. Казак, Н.М. Бризицкая, А.С. Малявин, Н.В. Букколини // Труды НИУИФ: сборник научных трудов. – М., 2009. – С. 57–60.
16. Реймов А.М. Разработка технологии получения фосфорных и сложных азотнофосфорных удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов : дис. ... д-ра техн. наук. – Ташкент, 2014. – 200 с.
17. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов // Патент № IAP 05667 (UZ). 31.10.2018. Бюл. № 10 / Мирзакулов Х.Ч., Халмуминов С.А., Усманов И.И., Меликулова Г.Э. [и др.].
18. Сравнительные характеристики технологических показателей фосфоритов Центральных Кызылкумов при производстве экстракционной фосфорной кислоты / Н.В. Волинскова, Г.Э. Меликулова, И.И. Усманов, Х.Ч. Мирзакулов // Universum: Технические науки: электрон научн. журн. – 2019. – № 2 (59). – С. 89–92.
19. Усманова З.Г., Кутфитдинов Р.Н., Кармышов В.Ф. Влияние природы фосфорита на пенообразование при азотнокислотном разложении // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 1985. – № 4. – С. 45–48.
20. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
21. Экстракционная фосфорная кислота из мытого, обожженного фосфонцентра Центральных Кызылкумов / Н.В. Волинскова, Г.Э. Меликулова, И.И. Усманов, Х.Ч. Мирзакулов // Universum: Технические науки: электрон научн. журн. – 2019. – № 1 (58). – С. 77–81.
22. Hignett T.P. Nitrophosphates // Fertilizer Manual. Developments in Plant and Soil Sciences. – Amsterdam, 1985. – Vol. 15. – P. 203–210.
23. Steen J., Aasum H., Heggeboe T. The Norsk Hydro Nitrophosphate Process // In: Manual of fertilizer processing. – New York : CRC Press, 1986. – P. 393–420.