

March 2024

RESEARCH OF THE DECOMPOSITION PROCESS OF THE WASHED BURNT PHOSPHATE CONCENTRATE OF THE CENTRAL KYZYLKUM WITH NITRIC ACID

Ruslan YORBOBAEV

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, ruslanyorbobayev@gmail.com

Kholtura MIRZAKULOV

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, khchmirzakulov@mail.ru

Bakhodir SADIKOV

"Ammofos-Maxam" JSC, Almalik, Uzbekistan, sadikov@mail.ru

Nadejda VOLINSKOVA

"Ammofos-Maxam" JSC, Almalik, Uzbekistan, volinskova@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

Recommended Citation

YORBOBAEV, Ruslan; MIRZAKULOV, Kholtura; SADIKOV, Bakhodir; and VOLINSKOVA, Nadejda (2024) "RESEARCH OF THE DECOMPOSITION PROCESS OF THE WASHED BURNT PHOSPHATE CONCENTRATE OF THE CENTRAL KYZYLKUM WITH NITRIC ACID," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2022: No. 3, Article 2.

DOI: 10.34920/cce202232

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2022/iss3/2>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

RESEARCH OF THE DECOMPOSITION PROCESS OF THE WASHED BURNED PHOSPHATE CONCENTRATE OF THE CENTRAL KYZYLKUM WITH NITRIC ACID

Ruslan YORBOBAEV¹ (ruslanyorbobayev@gmail.com), Kholtura MIRZAKULOV² (khchmirzakulov@mail.ru),
Bakhodir SADIKOV² (sadikov@mail.ru), Nadejda VOLINSKOVA² (volinskova@mail.ru)

¹Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

²«Ammofos-Maxam» JSC, Almalik, Uzbekistan

The purpose of the research is to establish the optimal technological parameters for the decomposition of the washed burnt phosphate concentrate (WBPC) of the Central Kyzylkum (CK) with nitric acid, to study the chemical composition, rheological properties, the degree of pulp clarification and the filtration rate of the thickened part of the pulp. The decomposition coefficients of WBPC and the pH of the nitric acid extract were determined depending on the norm of the acid and the S:L medium. The chemical and mineralogical composition of the solid phase formed after filtration of the thickened pulp has been established. Compiled material balance of the process of decomposition of WBPC nitric acid.

Keywords: phosphorites, nitric acid, decomposition, nitric acid extraction, decomposition coefficient, filtration rate

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ МЫТОГО ОБОЖЕННОГО ФОСФОРНОГО КОНЦЕНТРАТА ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Руслан ЁРБОБАЕВ¹ (ruslanyorbobayev@gmail.com), Холтура МИРЗАКУЛОВ¹ (khchmirzakulov@mail.ru),
Баходир САДИКОВ² (sadikov@mail.ru), Надежда ВОЛЫНСКАЯ² (volinskova@mail.ru)

¹Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

²АО «Аммифос-Махам», Алмалик, Узбекистан

Целью исследований является установление оптимальных технологических параметров процесса разложения мытого обожженного фосфорного концентрата (МОФК) Центральных Кызылкумов (ЦК) азотной кислотой, изучение химического состава, реологических свойств, степени осветления пульпы и скорости фильтрации сгущенной части пульпы. Определены коэффициент разложения МОФК и pH азотно-кислотной вытяжки в зависимости от нормы кислоты и Т:Ж среды. Установлены химический и минералогический составы твердой фазы, образующейся после фильтрации сгущенной пульпы. Составлен материальный баланс процесса разложения МОФК азотной кислотой.

Ключевые слова: фосфориты, азотная кислота, разложение, азотно-кислотной вытяжки, коэффициент разложения, скорость фильтрации

MARKAZIY QIZILQUM YUVIB KUYDIRILGAN FOSKONSENTRATINI NITRAT KISLOTALI PARCHALASH JARAYONINING TADQIQOTI

Ruslan YORBOBAEV¹ (ruslanyorbobayev@gmail.com), Xolto'ra MIRZAKULOV² (khchmirzakulov@mail.ru),
Baxodir SADIKOV² (sadikov@mail.ru), Nadejda VOLINSKOVA² (volinskova@mail.ru)

¹Toshkent kimyo texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

²«Ammofos-Maxam» AJ, Olmaliq, O'zbekiston

Tadqiqot maqsadi Markaziy Qizilqumning (MQ) yuvib kuydirilgan foskonsentratini (YuKFK) nitrat kislotasi bilan parchalashning optimal texnologik parametrlarini belgilash, kimyoviy tarkibi, reologik xossalari, bo'tqaning tiniqlanish darajasini va bo'tqaning quyuglashgan qismini filtrlanish tezligini o'rganishdan iborat. YuKFKning parchalanish koeffitsiyentlari va azot-kislotali ekstraktning pH darajasi hamda Q:S nisbatiga qarab aniqlandi. Filtratsiyadan keyin hosil bo'lgan quyuglashgan bo'tqa, qattiq fazalarning kimyoviy va mineralogik tarkibi aniqlandi. YuKFKning nitrat kislotali parchalanish jarayonining moddiy balansi tuzilgan.

Kalit so'zlar: fosforitlar, nitrat kislotasi, parchalash, nitrat kislotali ekstrakt, parchalanish koeffitsiyenti, filtratsiya tezligi

DOI: 10.34920/cce202232

Введение

Кислотный метод является основным методом переработки природных фосфоритов. Кислотная переработка природных фосфатов имеет своей целью перевод содержащегося в сырье фосфорного ангидрида в водорастворимую или усвояемую для растений форму. Природные фосфаты (апатиты и фосфориты) содержат в своем составе фосфорный ангидрид в основном в виде кальцийфторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ частично в виде гидроксилapatита [1-3].

Фосфориты широко распространены в мире, промышленные месторождения образуют не так часто. Но, несмотря на это, их запасы выявлены более чем в 65 странах мира. Наиболее важной из фосфоритоносных провинций

является Аравийско-Африканская, которая содержит более половины мировых запасов фосфоритов, отличающихся высочайшим качеством [4, 5]. Пропорционально росту численности населения возрастает мировая потребность в удобрениях. К концу первого десятилетия XXI века годовое потребление фосфатного сырья достигло 166 млн. т [6].

В Узбекистане Кызылкумский фосфоритоносный бассейн занимает 65 тыс. км² площади. Данное месторождение оказалось наиболее перспективным с точки зрения промышленного освоения среди остальных месторождений, таких как: Ферганское, Сурхандарьинское, При-ташкентское, Навоинское, Бухаро-Хивинское и Каракалпакское [7]. В Централь-

Кызылкумском бассейне разведаны месторождения Джетымтау, Джерой-Сардара, Ташкура и Караката и доля их составляет более 50% прогнозных ресурсов P_2O_5 . Запасы всех этих четырех месторождений оцениваются в 10 млрд. тонн руды. Из них в промышленном масштабе разрабатывается Джерой-Сардаринское месторождение, прогнозные ресурсы которого оцениваются в 2,9-3,0 млрд. т. руды (550 млн. т P_2O_5) со средним содержанием 19,42% P_2O_5 . Руда Джерой-Сардаринского месторождения имеет следующий средний минеральный состав, %: франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5-8,0; 15 гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0-4,5; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит менее 1; органическое вещество – около 0,5 [8]. Усредненная её проба содержит (масс. %): 16,2 P_2O_5 ; 46,2 CaO; CaO: P_2O_5 = 2,85; 17,7 CO_2 ; 0,6 MgO; 2,9 ($Fe_2O_3+Al_2O_3$), 1,5 (K_2O+Na_2O); 2,65 SO_3 ; 0,12 Cl; 1,94 F; 7,8 н.о. Такое бедное фосфатное сырьё по содержанию фосфорного ангидрида не пригодно для получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений без стадий обогащения. В связи с этим, сырьё необходимо обогащать и прежде всего избавиться от лишнего количества карбоната кальция. В мире самым распространенным способом обогащения считается флотация. Она приемлема даже для такого сырья, у которого имеется тесно вкрапленные проявления основного минерала с сопутствующими породами как глина, кальцит, доломит, гидрослюда кварц и др. [9-11].

При кислотной переработке фосфатного сырья наиболее широко применяются серная и фосфорная кислоты. Также применяется азотная кислота и в небольшой степени соляная. Литературные данные по промышленной кислотной переработке бедных фосфоритов представлены, главным образом, в виде разработок [12, 13]. Существуют исследования, направленные на поиск способов прямой переработки фосфоритов на фосфорсодержащие удобрения, в том числе сложные, и с использованием ЭФК [14, 15].

Перспективным способом получения фосфорсодержащих комплексных удобрений из различных видов фосфатного сырья является азотнокислотная переработка фосфатов.

Азотнокислотная технология дает воз-

можность использовать первичное технологическое сырьё и полностью переработать его в ликвидные продукты, в том числе, в НРК-удобрения [16, 17]. В данном методе азотная кислота не только участвует в разложении фосфатного сырья, но и её азот входит в состав продукта в виде ценного питательного компонента. Кроме того, основная часть азота находится в виде нитрата кальция, который является более агрохимически эффективным компонентом, особенно для засоленных почв, которыми являются более 50% орошаемой почвы Узбекистана. Частично разложенные фосфаты уже достаточно давно считаются равноценными по своей эффективности стандартным традиционным удобрениям: аммофосу и простому суперфосфату [18, 19]. Поэтому является очевидным проведение исследований разложения НФС ЦК неполной нормой азотной кислотой

В настоящее время наиболее целесообразным с экономической и экологической точек зрения, является азотнокислотное обогащение фосфоритов ЦК с дальнейшей переработкой азотнокислотных суспензий на комплексные удобрения и конверсией нитроазотнокальциевых растворов в нитрат аммония и карбоната кальция, так как при этом практически отсутствуют отходы [20].

В процессе исследования, разложением рядовой фосфоритовой муки 59% азотной кислотой при её норме 65% в пересчете на CaO приготовили нитрокальцийфосфатные пульпы с содержанием исходной влажности 40, 50 и 60%. Полученные пульпы аммонизировали газообразным аммиаком до значений pH=3. Затем аммонизированную смесь разделяли на жидкую и твердую фазу, последнюю промывали водой. Далее влажные осадки высушивали при 100 °C [21]. При разложении Кызылкумских фосфоритов неполной нормой азотной кислоты в полученных удобрениях остаются неразложенные фосфориты. Фосфорит разлагали азотной кислотой при 45% норме от стехиометрии относительно CaO, аммонизировали до pH=3 и упаривали до плотности 1,80 г/см³. НКФУ из фосфоритов Ташкура обладает весьма плохими физическими свойствами: сильно гигроскопичен, мажется, плохо рассеивается и не пригоден для механизированного внесения в почву и туковмешения [22, 23].

Технология производства комплексных

азотно-фосфорных удобрений заключается в разложении фосфатной муки Ташкура азотной кислотой или смесью азотной кислоты и ЭФК, отделении нерастворимого остатка в случае необходимости, нейтрализации аммиаком, концентрировании и приллировании или гранулировании [24]. Также проведены исследования по снижению кальциевого модуля МОФК и мелкой фракции МОФК, выделенной после водного обогащения, растворами азотной и/или фосфорной кислоты и разработаны технологии переработки химически обогащённого фосконцентрата азотной и ЭФК на фосфорную кислоту и фосфорсодержащие удобрения [25, 26].

Химизм процессов азотнокислотной переработки фосфатов ввиду многокомпонентности системы весьма сложен. 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. Разложение всех видов фосфоритов ЦК протекает с большой скоростью – за первые 30 с взаимодействия в раствор переходит 85-90% P_2O_5 . Последующие 10-15% P_2O_5 извлекаются за 15-20 минут [27-29].

Учитывая преимущество азотнокислотной переработки фосфатного сырья перед другими способами, такие как, безотходность технологии, азот входит в состав удобрений не как балласт, а как питательный компонент, а также возможность получения в одном технологическом цикле спектр ряда одинарных и сложных удобрений, является перспективным методом переработки различных видов фосфатного сырья.

Методы исследования

На экспериментальной модельной установке были использованы МОФК ЦК и 56% азотная кислота. Опыты проводили следующим образом: в реактор ёмкостью 1 литр поместили МОФК, имеющий следующий химический состав, масс. %: 26,2 P_2O_5 ; 57,7CaO; 1,3MgO; 0,79 R_2O_3 ; 3,08 CO_2 ; 1,54н.о.; 2,84F; 3,21 SO_3 и CaO/ P_2O_5 =2,20. Затем туда наливали 56% азотную кислоту при норме 90-120% в пересчете на CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 и получа-

ли нитрокальцийфосфатную пульпу - азотнокислотную вытяжку (АКВ). Массовое соотношение Т:Ж (МОФК:(HNO_3+H_2O)) варьировали от 1:2,5 до 1:4,0. Фосфатно-азотнокислотный раствор интенсивно перемешивали при температуре 40 °С в течение 40 минут. При этом в фосфатно-азотнокислотном растворе происходит при низкой норме от стехиометрии как разложение, так и активация, а при стехиометрической и выше полное разложение МОФК.

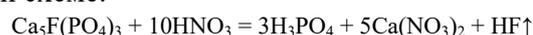
После разложения МОФК, образованную АКВ отстаивали в отстойниках в течении 20 минут и сгущенную часть пульпы отфильтровывали с помощью фильтровальной бумаги “белая лента”, колбы Бунзена и воронки Бюхнера, затем влажный осадок промывали водой и высушивали при температуре 90-105 °С. Высушенный осадок и жидкие фазы анализировали на содержание основных компонентов согласно стандартным методикам.

Рентгенограммы образцов снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, производство Япония) с компьютерным управлением. При этом применяли $CuK\alpha$ -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°. При снятии образца применялась камера с вращением, где скорость вращения равна 30 об./мин. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием базы данных американской картотеки «The American Mineralogist crystal structure database» и рентгенометрического определителя минералов Михеева [30, 31].

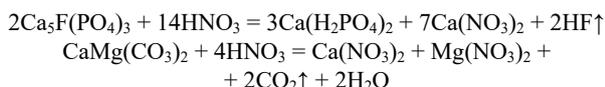
Результаты и обсуждение

Изучено влияние технологических параметров на процесс разложения МОФК ЦК азотной кислотой, такие как нормы азотной кислоты от стехиометрически на образовании фосфорной кислоты, соотношение Т:Ж на химических состав и рН пульпы и коэффициента разложения фосфоритов, а также на реологического свойства пульпы, степень осаждения крупных фракции твердых фаз и скорости фильтрации сгущенной части пульпы.

Разложения МОФК протекает по следующей схеме:



Кроме того, наблюдаются также следующие дополнительные реакции:



Определены химический состав и pH нитрокальцийфосфатный АКВ (пульпы) и коэффициента разложения фосфоритов $K_{\text{раз}}$. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Как показывают результаты исследований, представленные в таблице 1, с увеличением нормы азотной кислоты от 90 до 120% и соотношения Т:Ж от 1:2,5 и до 1:4,0 заметно уменьшаются основные компоненты (P_2O_5 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , F, N_{нит.}), содержащихся в АКВ и снижается pH пульпы от -0,015 до -0,616, но при этом во всех пределах нормы и соотношения Т:Ж повышается коэффициент разложения от 96,18 до 99,96%, то есть на 3,78%. Это объясняется полным разложением МОФК с увеличением стехиометрической нормы азотной кислоты. При этом в жидкой фазе нитрокальцийфосфатной пульпы при нормах выше 100% с повышением стехиометрической нормы увеличивается содержание свободной азотной кислоты.

Как видно из результатов исследований, с увеличением соотношения Т:Ж незначительно повышается коэффициент разложения МОФК, например: при норме кислоты 100% с

увеличением соотношения Т:Ж от 1:2,5 до 1:4,0 коэффициент разложения повышается на 0,72%, а при норме кислоты 110% с увеличением соотношения Т:Ж от 1:2,5 до 1:4,0 повышается всего лишь на 0,38%. Однако, оптимальное соотношение Т:Ж определяется исходя из показателей реологических свойств нитрокальцийфосфатного АКВ. Учитывая визуальное состояние текучести нитрокальцийфосфатного АКВ оптимальными являются параметры в пределах соотношения Т:Ж равном 1:3,0÷1:4,0.

При норме азотной кислоты 100-110% коэффициент разложения МОФК ЦК составляет 99,38-99,80%, что является оптимальным показателем технологии. Дальнейшие повышения нормы азотной кислоты приводит к необоснованному перерасходу кислотного реагента.

Химический и минералогический состав МОФК ЦК отличается от других фосфоритов, у которых, при разложении азотной кислотой образующаяся АКВ имеет неоднородные фракции нерастворимых остатков с различными размерами частиц. Эти нерастворимые остатки условно можно разделить на грубые фракции, имеющие крупные частицы, которые быстро оседают и мелкие фракции частиц, которые долго оседают. Кроме того, нерастворимый остаток в АКВ в основном (более 90%) состоит из крупной фракции. Это объясняется тем, что

Таблица 1

Влияние нормы азотной кислоты и соотношение Т:Ж на химический состав, pH пульпы и степень разложения МОФК

№	Норма HNO_3 %	Т:Ж	Химический состав пульпы, масс. %							pH	$K_{\text{раз}}$
			P_2O_5	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	F	N _(нит.)		
1	90	1:2,5	7,52	16,56	0,37	0,13	0,10	0,73	7,75	-0,353	96,18
2		1:3,0	6,58	14,48	0,33	0,11	0,09	0,65	6,78	-0,190	96,86
3		1:3,5	5,84	12,87	0,30	0,10	0,08	0,58	6,02	-0,063	97,46
4		1:4,0	5,26	11,58	0,26	0,09	0,07	0,50	5,42	-0,015	98,06
5	100	1:2,5	7,53	16,58	0,37	0,13	0,10	0,71	8,62	-0,498	98,66
6		1:3,0	6,58	14,49	0,33	0,11	0,09	0,63	7,54	-0,455	98,90
7		1:3,5	5,85	12,88	0,29	0,10	0,08	0,56	6,70	-0,455	99,14
8		1:4,0	5,26	11,58	0,26	0,09	0,07	0,51	6,03	-0,334	99,38
9	110	1:2,5	7,53	16,58	0,37	0,13	0,10	0,69	9,49	-0,581	99,42
10		1:3,0	6,58	14,50	0,33	0,11	0,09	0,61	8,30	-0,479	99,64
11		1:3,5	5,85	12,88	0,29	0,10	0,08	0,55	7,37	-0,479	99,75
12		1:4,0	5,26	11,59	0,26	0,09	0,07	0,50	6,63	-0,383	99,80
13	120	1:2,5	7,53	16,59	0,37	0,13	0,10	0,68	10,35	-0,616	99,87
14		1:3,0	6,58	14,50	0,33	0,11	0,09	0,60	9,10	-0,510	99,90
15		1:3,5	5,85	12,88	0,29	0,10	0,08	0,54	8,08	-0,495	99,93
16		1:4,0	5,26	11,59	0,26	0,09	0,07	0,49	7,27	-0,459	99,96

при обжиге мытого сушеного фосконцентрата мелкие фракции нерастворимых остатков переходит в пылевидную фракцию, а крупные фракции нерастворимых остатков остаются в составе МОФК. Учитывая эти факторы, проведено исследование по разделению грубой фракции нерастворимого остатков путем отстаивания АКВ и фильтрации сгущенной части.

В связи с этим были проведены исследования по определению степени осаждения грубой фракции нерастворимого остатка в зависимости от продолжительности отстаивания. Исследования по изучению степени осаждения нерастворимого остатка проводили при нормах HNO_3 100 и 110% в мерном цилиндре на 100 мл, имеющем деления по всей высоте в см. при температуре окружающей среды 30 °С, полученные данные приведены на рисунке 1.

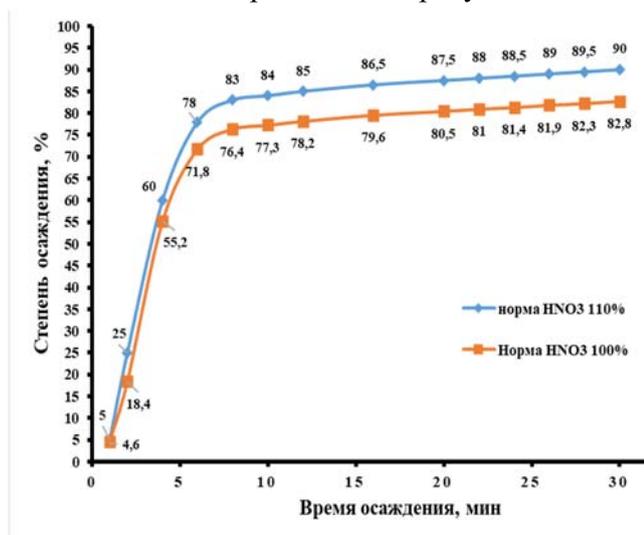


Рисунок 1. Степень осаждения крупных фракции частиц нерастворимых остатков из АКВ в зависимости от продолжительности осаждения.

Полученные данные указывают на хорошее разделение суспензий, образующихся в

процессе разложении МОФК. Так, степень осаждения грубой фракции нерастворимого остатка при норме HNO_3 100 % через 10 минут достигает 77,3%, а дальнейшее увеличение продолжительности осаждения до 30 минут повышается всего лишь на 5,5%. При норме HNO_3 110% за 10 мин. степень осаждения грубой фракции нерастворимого остатка составила 84,0%, при 30 мин. этот же показатель достиг максимальной значения – 90,0%, т.е. увеличилось всего лишь на 6,0%.

Оптимальным временем продолжительности степени осаждения крупной фракции нерастворимого остатка принято 10-15 мин. При установленных оптимальных условиях сгущения АКВ жидкая фаза составляет от общей массы пульпы 92-95%, а остальные 5-8% – сгущенная часть.

Технологичность и эффективность осуществления отдельных стадий процесса получения АКВ и на её основе получение высококонцентрированного комплексного фосфорсодержащего удобрения в значительной мере зависит от наличия балластных примесей.

Как видно из таблицы 2, с увеличением стехиометрически нормы азотной кислоты и соотношения Т:Ж в АКВ скорость фильтрации по пульпе и по фильтрату увеличивается. Например, при норме азотной кислоты 100% с увеличением соотношения Т:Ж в АКВ с 1:2,5 до 1:4,0 скорость фильтрации повышается по пульпе от 420,22 до 728,56, по осадку с 107,20 до 217,48 и по фильтрату от 313,02 до 511,08 кг/м² час. При норме азотной кислоты 110% с увеличением соотношения Т:Ж в АКВ скорость фильтрации также повышается по пульпе, по осадку и по фильтрату 445,88 – 788,20; 100,90 – 198,54 и 344,98 – 589,66 кг/м² час, со-

Таблица 2
Скорость фильтрация сгущенной части АКВ, образующихся после разложения мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов с азотной кислотой

Технологический параметр процесса разложения		Скорость фильтрация сгущенный части кислых АКВ, кг/м ² ·ч		
Норма HNO_3 , %	Соотношение Т:Ж в АКВ	по пульпе	по осадку	по фильтрату
100	1:2,5	420,22	107,20	313,02
	1:3,0	569,88	152,78	417,00
	1:3,5	649,22	183,40	465,82
	1:4,0	728,56	217,48	511,08
110	1:2,5	445,88	100,90	344,98
	1:3,0	617,04	144,51	472,53
	1:3,5	702,62	170,54	532,08
	1:4,0	788,20	198,54	589,66

Таблица 3

Влияние нормы азотной кислоты и соотношения Т:Ж на химический состав жидкой фазы и pH среды

№	Норма HNO ₃ , %	Т:Ж	Химический состав жидкой фазы, масс. %							pH
			P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	N _(нит)	
1	90	1:2,5	7,41	15,52	0,35	0,052	0,084	0,72	7,94	-0,480
2		1:3,0	6,50	13,59	0,31	0,046	0,074	0,63	6,92	-0,294
3		1:3,5	5,80	12,13	0,28	0,041	0,066	0,58	6,13	-0,150
4		1:4,0	5,24	10,96	0,25	0,037	0,060	0,51	5,51	-0,052
5	100	1:2,5	7,59	16,30	0,36	0,054	0,093	0,70	8,82	-0,535
6		1:3,0	6,64	14,24	0,32	0,047	0,080	0,61	7,69	-0,489
7		1:3,5	5,89	12,65	0,29	0,042	0,071	0,55	6,81	-0,418
8		1:4,0	5,31	11,39	0,26	0,037	0,065	0,49	6,12	-0,367
9	110	1:2,5	7,65	16,42	0,38	0,055	0,094	0,69	9,69	-0,623
10		1:3,0	6,68	14,33	0,33	0,048	0,083	0,60	8,45	-0,515
11		1:3,5	5,93	12,73	0,29	0,042	0,075	0,54	7,49	-0,458
12		1:4,0	5,33	11,47	0,26	0,038	0,067	0,49	6,73	-0,421
13	120	1:2,5	7,67	16,54	0,38	0,057	0,096	0,68	10,57	-0,661
14		1:3,0	6,70	14,45	0,33	0,049	0,084	0,59	9,21	-0,548
15		1:3,5	5,94	12,83	0,29	0,043	0,075	0,53	8,17	-0,538
16		1:4,0	5,33	11,54	0,26	0,039	0,068	0,48	7,33	-0,505

ответственно. При нормах азотной кислоты 100 и 110% с повышением соотношения Т:Ж в АКВ незначительно увеличивается соотношение Т:Ж в сгушенной части АКВ, однако с увеличением нормы азотной кислоты соотношение Т:Ж в сгушенной части уменьшается. Это показывает, что с увеличением нормы азотной кислоты АКВ хорошо сгущается.

После фильтрации АКВ, определяли химический состав твердой и жидкой фазы и pH среды фильтрата, результаты которых представлены в таблицах 3 и 4. Результаты анализов по химическому составу и pH среды жидкой фазы в зависимости от нормы азотной кислоты и соотношения Т:Ж приведены в таблице 3.

Как показывают результаты исследований, с увеличением нормы азотной кислоты и соотношения Т:Ж монотонно уменьшается содержание всех компонентов в жидкой фазе и pH среды, кроме азота. Это объясняется тем, что с увеличением нормы азотной кислоты за счет разбавления жидкой фазы уменьшается содержание P₂O₅ от 7,41 до 5,33%; CaO от

15,52 до 11,54%; MgO от 0,35 до 0,26%; Al₂O₃ от 0,052 до 0,039%; Fe₂O₃ от 0,084 до 0,068% и F от 0,72 до 0,48%. При этом из-за повышения нормы азотной кислоты и избытка свободной азотной кислоты увеличивается содержание азота от 5,51 до 10,57% и pH среды АКВ от -0,052 до -0,661. Увеличение соотношения Т:Ж от 1:2,5 до 1:4,0 при неизменном сохранении нормы азотной кислоты приводит к монотонному уменьшению содержания всех компонентов в жидкой фазе за счет разбавления АКВ. При оптимальных нормах азотной кислоты (N-100-110%) и соотношениях Т:Ж (Т:Ж = 1:2,5÷4,0) содержание основных компонентов в жидкой фазе составляет, масс. %; P₂O₅ – 7,59-6,68; CaO – 16,30-14,33 и N_{нит.} – 8,82-8,45. Химический состав твердой фазы, высушенной при температуре 90-105 °C приведен в таблице 4.

Для подтверждения результатов химических анализов была снята рентгенограмма твердых осадков, образующихся при норме азотной кислоты 90% и соотношении Т:Ж = 1:2,5 ÷ 4,0, полученных после фильтрации и промывки АКВ (рис. 2).

Таблица 4

Влияние нормы азотной кислоты и соотношения Т:Ж на химический состав твердой фазы

№	Норма HNO ₃ %	Т:Ж	Химический состав твердой фазы, масс. %						
			P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	N _(нит)
1	90	1:2,5	12,20	60,24	1,46	3,34	0,66	1,36	0,026
2		1:3,0	10,12	56,54	1,23	3,36	0,62	1,42	0,025
3		1:3,5	8,25	53,25	1,00	3,38	0,60	1,65	0,024
4		1:4,0	6,33	49,87	0,86	3,39	0,56	1,89	0,023
5	100	1:2,5	4,61	28,72	0,77	3,40	0,41	1,31	0,022
6		1:3,0	3,64	27,27	0,65	3,46	0,34	1,40	0,021
7		1:3,5	3,16	26,32	0,53	3,51	0,33	1,61	0,020
8		1:4,0	2,13	25,33	0,40	3,55	0,31	1,87	0,019
9	110	1:2,5	1,89	24,86	0,27	3,54	0,25	1,04	0,018
10		1:3,0	1,37	24,38	0,25	3,61	0,19	1,12	0,017
11		1:3,5	0,83	23,89	0,19	3,66	0,16	1,45	0,016
12		1:4,0	0,83	22,53	0,17	3,71	0,15	1,69	0,015
13	120	1:2,5	0,57	20,00	0,11	3,67	0,14	0,79	0,014
14		1:3,0	0,30	18,84	0,10	3,75	0,14	0,89	0,013
15		1:3,5	0,29	17,65	0,10	3,81	0,12	1,04	0,012
16		1:4,0	0,28	14,93	0,10	3,85	0,11	1,19	0,011

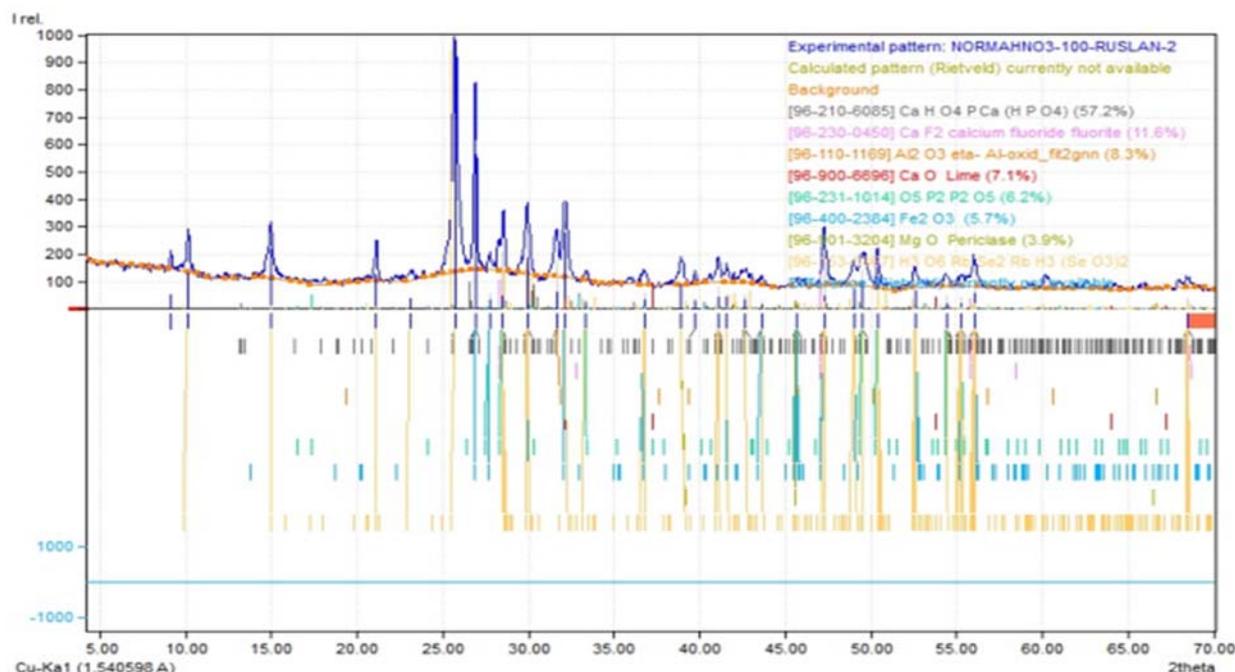


Рисунок 2. Рентгенограмма твердой фазы, полученной после фильтрации АКВ, образующейся при разложения МОФК с азотной кислотой.

Рентгенограмма характеризуется интенсивными пиками соответствующим рефлексам CaHPO₄ - 57,2%, CaF₂ - 11,6%, Al₂O₃ - 8,3%, Fe₂O₃ - 5,7%, CaO - 7,1%, P₂O₅ - 6,2% MgO - 3,9%.

Также был рассчитан материальный баланс производства очищенного от нерастворимого остатка АКВ, полученной путем разложения МОФК ЦК с азотной



Рисунок 3. Материальный баланс потоков получения азотнокислотной вытяжки из мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов.

кислотой при норме кислоты 100% и соотношения Т:Ж равно 1:3,0, которые приведены на рисунке 3.

Материальный баланс составлен на переработку 1000 кг МОФК, при этом получается 3918,22 кг АКВ, которое в дальнейшем перерабатывается на концентрированное фосфорное, азотно-фосфорное и азотное гранулированное и жидкое удобрения.

Заключение

Таким образом, установлены оптимальные технологические параметры процесса разложения МОФК ЦК азотной кислотой, которыми являются: от стехиометрической нормы азотной кислоты - 100-110%; соотношение Т:Ж = 1:2,5÷4,0; температура процесса - 30-40 °С и продолжительность разложения - 30-40 мин. При оптимальных условиях коэффициент разложения МОФК составляет 99,0-99,9%. Определены оптимальные параметры процесса

степени осаждения крупные фракции нерастворимых остатков и скорости фильтрации сгущенной части нитрокальцийфосфатных АКВ в зависимости от технологических параметров. Определена оптимальная продолжительность процесса осаждения крупной фракции нерастворимого остатка, которая составила 10-15 мин. и при этом степень осаждения крупной фракции достигает 80-90%. Скорость фильтрации при оптимальных условиях составляет по пульпе 600-650 кг/м²·ч. При оптимальных условиях достигаются необходимые текучесть и транспортабельность. Химическим методом анализа определены состав АКВ и твердой фазы, физико-химическим методом исследований подтверждены состав твердой фазы. Рассчитан материальный баланс технологии получения очищенного нитрокальцийфосфатного АКВ, которая далее используется для переработки на фосфорное, азотнофосфорное и азотное жидкое и гранулированное удобрения.

REFERENCES

1. Yakhontova E.L., Petropavlovsky I.A., Karmyshov V.F., Spiridinova I.A. *Kislотноye metody pererabotki fosfatnogo syr'ya* [Acid methods for the processing of phosphate raw materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 288 p.
2. Mirzakulov Kh.Ch. *Fiziko-khimicheskiye osnovy i tekhnologiya pererabotki fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov* [Physico-chemical fundamentals and phosphorite processing technology of the Central Kyzylkum]. Tashkent, 2019. 412 p.
3. Volynskova N.V. *Razrabotka i usovershenstvovaniye tekhnologii proizvodstva fosfornoy kisloty iz fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov. Diss. dokt. tekhn. nauk.* [Development and improvement of technology for the production of phosphoric acid from phosphorites of the Central Kyzylkum. Dr. techn. sci. diss.]. Tashkent, 2019. 196 p.
4. Postanovleniye Kabinet Ministrov Respubliki Uzbekistan № KM-120 ot 4 marta 2020 goda «O dopolnitel'nykh merakh po uvelicheniyu ob'yema proizvodstva fosfornykh udobreniy v Respublike» [Resolution of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan No. KM-120 dated March 4, 2020 "On additional measures to increase the production of phosphate fertilizers in the Republic"].
5. Khokhlov A.V. *Geografiya mirovoy fosfatnoy promyshlennosti* [Geography of the world phosphate industry]. Moscow, 2001. 41 p.
6. Angelov A.I., Levin B.V., Chernenko YU.D. *Fosfatnoye syr'ye* [Phosphate raw materials]. Moscow, 2000. 120 p.

7. Shayakubov T.Sh., Il'yashenko V.Ya., Boyko V.S., Kudryashëv N.S., Turanov U.T. Paleogenovyye fosfority Uzbekistana [Paleogene phosphorites of Uzbekistan]. *Soviet Geology*, 1982, no. 7, pp. 3-12.
8. Shinkorenko S.F., Khryashchev S.V., Mikhaylova T.G., Levkina T.T. Obogashcheniye fosforitov Kyzylkumskogo mestorozhdeniya s primeneni-nyem obzhiga [Enrichment of phosphorites of the Kyzylkum deposit using roasting]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2012, no. 8, pp. 453-456.
9. Duong Huu Hoang, Nathalie Kupka, Urs Alexander Peucker, Martin Rudolph. Flotation study of fine grained carbonaceous sedimentary apatite ore – Challenges in process mineralogy and impact of hydrodynamics. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 121, pp. 196-204.
10. Duong Huu Hoang, Sascha Heitkamd, Nathalie Kupka, Ahmad Hassanzadeh, Urs A. Peucker, Martin Rudolph. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, vol. 142, pp. 100-110.
11. Askarov M.A., Doniyarov N.A., Norkulova E.A. Flotatsiya fosforitovykh rud [Phosphorite ore flotation]. *Gornyy vestnik Uzbekistana*, 2005, pp. 87-89.
12. Alosmanov M.S., Aliyev A.M., Binnetova N.M., Ibragimova S.M., Kuliyeu R.Kh. Issledovaniye protsessa polucheniya superfosfata naosnove smesi apatitovogo kontsentrata i mazydagskogo fosforita [Study of the process of obtaining superphosphate based on a mixture of apatite concentrate and Mazydag phosphorite]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2010, no. 2, pp. 59-65.
13. Levin B.V., Davydenko V.V., Sushchev S.V., Rakcheyeva L.V., Kuz'micheva T.N. Aktual'nost' i prakticheskiye shagi po vovlecheniyu nizkosortnogo fosfatnogo syr'ya v pererabotku na slozhnyye udobreniya [Relevance and practical steps to involve low-grade phosphate raw materials in processing into complex fertilizers]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2006, no. 11, pp. 11-18.
14. Klassen P.V., Sushchev S.V., Klados D.K., Mironov V.Ye., Rakcheyeva L.V., Kochetkova V.V., Kuz'micheva T.N., Zlobina Ye.P. Izucheniye vozmozhnosti ispol'zovaniya otechestvennykh fosforitov (na primere yegor'yevskikh) dlya polucheniya ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty i fosforsoderzhashchikh udobreniy [Studying the possibility of using domestic phosphorites (by the example of Egorievsk ones) for obtaining extraction phosphoric acid and phosphorus-containing fertilizers]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2011, no. 2, pp. 24-31.
15. Radzhabov R.R., Namazov S.H.S., Beglov B.M. Promyshlennoye osvoineniye i perspektivnyye napravleniya tekhnologii pererabotki fosforitov Kyzylkumov na fosforsoderzhashchiye mineral'nyye udobreniya [Industrial development and perspective directions of technology for processing kyzylkum phosphorites into phosphorus-containing mineral fertilizers]. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2006, no. 9, pp. 403-410.
16. Levin B.V. Aktual'noye polozheniye, perspektivy razvitiya proizvodstva kompleksnykh udobreniy v mire i osobennosti ikh proizvodstva v Rossii [Current situation, development prospects for the production of complex fertilizers in the world and features of their production in Russia]. *Mir sery, N, P i K*, 2007, no. 3, pp. 14-23.
17. Le Khong Fuk. *Azotnikislotnaya pererabotka bednogo apatita mestorozhdeniya Laokay Diss. kand. tekhn. nauk* [Nitric acid processing of poor apatite from the Laokai deposit. PhD diss.]. Moscow, 2021. 143 p.
18. Dekhkanov Z.K., Namazov S.H.S., Sultanov B.E., Zakirov B.S., Seytnazarov A.R. Azotnikislotnoye obogashcheniye fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov [Nitric acid enrichment of phosphorites of the Central Kyzylkum]. *Khimicheskaya promyshlennost'. Kontrol' i upravleniye*, 2011, no.1, pp. 5-11.
19. Reymov A.M., Erkayev A.U., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Azotnikislotnaya pererabotka ryadovoy fosmuki Tsentral'no-Kyzylkumskogo mestorozhdeniya [Nitric acid processing of ordinary phosphate flour of the Central Kyzylkum deposit]. *Vestnik KKO AN RUz*, 2001, no. 5, pp. 37-39.
20. Sultonov B.E. *Vysokoeffektivnaya i resursosberegayushchaya tekhnologiya khimicheskogo obogashcheniya nizkosortnykh fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov. Diss. dokt. tekhn. nauk*. [Highly efficient and resource-saving technology for chemical enrichment of low-grade phosphorites of the Central Kyzylkum Dr. techn. sci. diss.]. Tashkent, 2017. 191 p.
21. Reymov A.M., Kurbanova A.M., Nurmurodov T.I., Eshburiyev T.N. Polucheniye Fosfokonsentrata Iz Fosforita Tsentral'nogo Kyzylkuma [Obtaining Phosphoconcentrate From Phosphorite of the Central Kyzylkum]. *Vestnik magistratury*, 2014, no. 3 (30), vol. I, pp. 16-18.
22. Kazakhbayev S.A., Allamuratova A.ZH., Erkayev A.U., Reymov A.M., Toirov Z.K. Izucheniye Mineralogicheskogo Sostava Kompleksnogo Udobreniya Iz Nizkosortnykh Fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov [Study of the Mineralogical Composition of Complex Fertilizer From Low Grade Phosphorites of the Central Kyzylkum]. *Universum: khimiya i biologiya*, 2021, vol. 88, no. 10. <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12321>
23. Beglov B.M., Namazov Sh.S. *Fosfority Tsentral'nykh Kyzylkumov i ikh pererabotka* [Phosphorites of the Central Kyzylkum and their processing]. Tashkent, 2013. 245 p.
24. Bardin S.V. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva azotno-fosfornykh udobreniy na osnove nitrata ammoniya. PhD diss.* [Development of technology for the production of nitrogen-phosphorus fertilizers based on ammonium nitrate. PhD diss.]. Tashkent, 2010. 120 p.
25. Mirzakulov Kh.Ch., Nasridinov A.U., Umarov Sh.I., Adinayev Kh.A., Usmanov I.I. Obogashcheniye mytogo obozhzhennogo fosfokonsentrata Tsentral'nykh Kyzylkumov rastvorami azotnoy kisloty [Enrichment of the washed calcined phosphate concentrate of the Central Kyzyl Kum with nitric acid solutions]. *Uzbekskiy khimicheskij zhurnal*, 2016, no. 2, pp. 63-66.
26. Umarov Sh.I., Melikulova G.E., Usmanov I.I., Mirzakulov Kh.Ch. Ekstraktsionnaya fosfornaya kislota iz obogashchennogo azotnoy kislotoy mytogo, obozhzhennogo fosfokonsentrata Tsentral'nykh Kyzylkumov [Extractive phosphoric acid from washed, calcined phosphate concentrate enriched with nitric acid of the Central Kyzylkum]. *Universum: Engineering sciences*, 2017, vol. 41, no. 8 (41). <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3083>
27. Yorbobayev R.Ch., Suvanov F.R., Mirzakulov Kh.Ch., Usmanov I.I. Razlozheniye fosforitov Tsentralnykh Kyzylkumov azotnoy kislotoy i reologicheskoye svoystva kislykh i ammonizirovannykh rastvorov [Decomposition of phosphorites of the Central Kyzylkum by nitric acid and rheological properties of acid and ammonized solutions]. *Universum: Tekhnicheskoye nauki*, 2020, vol. 75 no. 6. (In Russ.) Available at: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9745>. (accessed 25.06.2020)
28. Yorbobaev R.Ch., Melikulova G.E., Mirzakulov X.Ch., Usmanov I.I. Kinetics of decomposition of Central Kyzylkum phosphorites with nitric acid. *Scientific and technical journal of NamLET*, 2020, vol. 5, no. 4, pp. 147-155.
29. Yorbobayev R.Ch., Zikirov Kh.A., Mirzakulov Kh.Ch. Reologicheskoye svoystva protsessa azotnikislotnogo razlozheniya mytogo obozhzhennogo fosfokonsentrata Tsentral'nykh Kyzylkumov [Rheological properties of the process of nitric acid decomposition of the washed calcined phosphate concentrate of the Central Kyzylkum] *Sbornik materialov Respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Institut obshchey i neorganicheskoy khimii AN RUz* [Collection of materials of the Republican scientific-practical conference. Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan]. Tashkent, 2022, pp. 195-197.
30. Downs R.T., Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 247-250.
31. Kalmykov K.B., Dmitriyeva N.Ye. *Skanirovaniye elektronnoy mikroskopiy i rentgeno-spektral'nyy analiz neorganicheskikh materialov* [Scanning electron microscopy and X-ray spectral analysis of inorganic materials]. Moscow, 2017. 52 p.