

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**

**TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

УДК 661.631.85

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

Поступила в редакцию 29.01.2019

Received 29.01.2019

**В. И. Шатило, А. Ф. Минаковский**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

**БЕСКИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ ВЯТСКО-КАМСКОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ  
В ПРИСУТСТВИИ АЗОТ- И КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ**

**Аннотация.** Работа посвящена получению комплексных удобрений пролонгированного действия на основе бескислотной переработки фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения. Исследовано влияние химического состава солей и массового соотношения между солевыми и фосфатными компонентами на степень активации фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения при обработке ее растворами и суспензиями азотсодержащих минеральных солей и хлористого калия. Установлено, что содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  в фосфорите увеличивается в 1,5–2 раза, а наибольший активирующий эффект оказывают аммонийные соли. Использование предварительной механической активации ВКФМ в изучаемом методе обеспечивает повышение содержания усвояемой формы  $P_2O_5$  на 11–13 отн.%. Предложен механизм взаимодействия основных минералов фосфорита с солевыми добавками (сульфатом аммония, нитратом аммония, хлоридом аммония, карбамидом, хлоридом калия). Определена динамика изменения содержания аммонийного азота в удобрительных композициях на каждой стадии технологического процесса. Разработан способ получения комплексных удобрений с использованием фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения.

**Ключевые слова:** комплексные удобрения, фосфоритная мука, усвояемая форма  $P_2O_5$ , суспензия, механохимическая активация, нитрат аммония, сульфат аммония, хлорид аммония, карбамид, хлорид калия

**Для цитирования.** Шатило, В. И. Бескислотная активация Вятско-Камской фосфоритной муки в присутствии азот- и калийсодержащих солей / В. И. Шатило, А. Ф. Минаковский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 464–471. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

**V. I. Shatsilo, A. F. Minakouski**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

**ACID-FREE ACTIVATION PROCESS OF VYATKA – KAMA PHOSPHATE IN THE PRESENCE  
OF NITROGEN- AND POTASSIUM-CONTAINING SALTS**

**Abstract.** The work describes the production of complex fertilizers of prolonged effect on the basis of acid-free processing of phosphate rock of the Vyatka-Kama Deposit. The authors investigated the influence of chemical composition of salts and mass ratio between salt and phosphate components on the degree of activation of the phosphorite flour of the Vyatka-Kama Deposit (VKPF) during its treatment with solutions and suspensions of nitrogen-containing mineral salts and potassium chloride. It has been determined that the content of available form of  $P_2O_5$  in phosphorite increases by 1.5–2 times, and the greatest activating effect is provided by ammonium salts. The use of preliminary mechanical activation of VKPF, in the method investigated, provides the increase in the content of available form of  $P_2O_5$  by 11–13 %. The mechanism of interaction of the main minerals of phosphorite with salt additives (ammonium sulfate, ammonium nitrate, ammonium chloride, carbamide, potassium chloride) is proposed. The dynamics of changes in the content of ammonium nitrogen in fertilizer compositions at each stage of the process has been determined. The method for producing complex fertilizers based on phosphorite flour of the Vyatka-Kama Deposit has been developed and patented.

**Keywords:** complex fertilizers, ground phosphate rock, available form of  $P_2O_5$ , suspension, mechanochemical activation, ammonium nitrate, ammonium sulphate, ammonium chloride, urea, potassium chloride

**For citation.** Shatsilo V. I., Minakouski A. F. Acid-free activation process of Vyatka – Kama phosphate in the presence of nitrogen – and potassium-containing salts. *Vestsi Natsyonal'nal akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 464–471 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

**Введение.** Основным направлением в современной земледелии является оптимизация и регулирование плодородия почв посредством удобрений. В настоящее время особенно остро стоит проблема с обеспечением растений фосфором. Если учесть, что азотное питание может быть улучшено за счет биологического азота, а калия в почвах в несколько раз больше, чем фосфора, то становится очевидным, что недостаток фосфора в земледелии является главным ограничивающим фактором развития сельскохозяйственного производства.

Процесс получения фосфорных удобрений заключается в переводе неусвояемых форм фосфора фосфорсодержащего сырья в усвояемые растениями. В традиционных методах этот перевод осуществляется разложением фосфатного сырья серной, фосфорной либо азотной кислотами. Такие технологии сопряжены с образованием крупнотоннажных отходов – фосфогипса и фторсодержащих газов, которые значительно повышают экологическую нагрузку на окружающую среду регионов. Кроме того, кислотные методы пригодны для переработки высококонцентрированного фосфатного сырья с низким содержанием примесей и практически не применяются для фосфоритов с высоким содержанием карбонатов и примесей полуторных оксидов ( $R_2O_3$ ). В удобрениях, полученных кислотными методами, свыше 90 % соединений фосфора находится в водорастворимой форме. В то же время коэффициент использования фосфора из таких удобрений составляет в среднем 15–25 % от внесенной нормы [1] вследствие протекания процессов ретроградации, а также вымывания соединений фосфора из почвенного слоя.

В настоящее время мировым производителям становится все сложнее удовлетворять стабильно растущий спрос на фосфорсодержащие удобрения ввиду выработки наиболее доступных и богатых месторождений фосфатных руд. Поэтому не теряет актуальность использование в производстве фосфорсодержащих удобрений дешевого и доступного низкосортного фосфатного сырья, месторождения которого присутствуют в большинстве стран. Такое сырье наиболее целесообразно перерабатывать бескислотными методами: термическими, гидротермическими и механохимическими. Первые два метода материалоемкие и энергоемкие. Особого внимания заслуживает метод механохимической активации фосфоритной муки, в том числе в присутствии различных добавок. Эффективность механического воздействия на кристаллическую структуру фосфатов, приводящего к разупрочнению кристаллической решетки, неоднократно упоминалось в литературе [2–4].

Для белорусских производителей минеральных удобрений перспективным источником фосфатного сырья может являться фосфоритная мука Вятско-Камского месторождения, расположенного в 1800 км от Беларуси (Кировская область, Российская Федерация). Минералогический состав Вятско-Камской фосфоритной муки (ВКФМ) (мас.%): фосфат – 69; глауконит – 19; кварц – 6; кальцит – 2,5; пирит и гидроксиды железа – 2,0; прочие – 1,5 [5].

Выбор в качестве потенциального фосфорсодержащего сырья ВКФМ обусловлен следующими факторами:

территориальной близостью месторождения, в котором сосредоточено порядка 42 % всех запасов фосфоритных руд Российской Федерации. Общие запасы – 307 млн т  $P_2O_5$ , промышленные – 102 млн т  $P_2O_5$ , активные – 55 млн т  $P_2O_5$ . Вятско-Камский рудник способен обеспечить производство 500–600 тыс. т фосфатной муки в год с содержанием 21–23 %  $P_2O_5$  (110–135 тыс. т  $P_2O_5$ ) [6];

фосфорит относится к желваковому типу, фосфатный минерал которого (фторкарбонатапатит) имеет деформированную кристаллическую решетку, значительно лучше подвергается механической активации по сравнению с пластовыми и ракушечными фосфоритами [2], что позволяет достичь содержания усвояемых форм фосфора до 40–50 отн.% [7]. В традиционных технологиях указанное преимущество существенного значения не имеет, однако при разработке бескислотного метода данное преимущество является весомым фактором;

вследствие высокого содержания оксидов железа и алюминия ( $\Sigma R_2O_3$ ) фосфорит не пригоден для получения экстракционной фосфорной кислоты и концентрированных удобрений на ее основе (границный показатель пригодности для сернокислотной экстракции составляет  $(\Sigma R_2O_3 / P_2O_5) 100 \% \leq 12$  [8]);

содержание экологически контролируемых химических элементов (радионуклидов и тяжелых металлов) в ВКФМ ниже, чем в хибинском апатитовом концентрате [9]. Отмечается повышенное содержание соединений меди и цинка [10], которые являются микроэлементами.

Ранее авторами [7] выполнен комплекс исследований по механохимической активации фосфорита Вятско-Камского месторождения, в результате которого обоснован выбор типа активатора и установлены режимы механохимической активации ВКФМ, позволяющие перевести в усвояемую форму до 40–50 отн.%  $P_2O_5$  без соактивирующих добавок и до 70–80 отн.%  $P_2O_5$  в присутствии добавок – сульфата аммония, карбамида, хлористого калия.

Цель настоящей работы – изучение процессов, протекающих при взаимодействии растворов хлорида, нитрата и сульфата аммония, карбамида, хлористого калия и их водно-солевых суспензий с фосфоритной мукой Вятско-Камского месторождения. Поставленная цель предусматривает необходимость решения следующих задач: определение влияния химического состава соли и массового соотношения фосфорит : соль на степень активации ВКФМ как исходной, так и предварительно механически активированной в двух- и трехкомпонентных системах; изучение изменения содержания  $CO_2$  в фосфорите в зависимости от вида солевой добавки и массового соотношения фосфорит : соль; определение возможных потерь азота на различных стадиях получения комплексного удобрения в зависимости от природы и содержания азотсодержащего компонента; определение фазового состава полупродуктов, образующихся на разных стадиях эксперимента и установление возможных механизмов взаимодействия компонентов в исследуемых системах.

При проведении исследований использовали ВКФМ по ГОСТу 5716-74, состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения  
Table 1. The composition of phosphate rock of the Vyatka-Kama Deposit

Содержание, мас.%										$(\Sigma R_2O_3/P_2O_5)^*$
$P_2O_5$	$P_2O_5$ усв.	CaO	MgO	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CO_2$	F	$SiO_2$	$R_2O_3$	
21,89	7,20	37,50	1,85	4,60	3,90	7,59	2,10	13,61	8,50	38,83

Выбор солевых компонентов и их концентраций обусловлены экономическими и технологическими соображениями. В Республике Беларусь на ОАО «Гродно Азот» существуют крупнотоннажные производства карбамида, нитрата и сульфата аммония. Применение полупродуктов этих производств – растворов близких к насыщению при температуре 20 °С в производстве комплексных удобрений на основе фосфоритной муки позволит значительно снизить энергозатраты на выпарку и грануляцию. Хлористый калий может использоваться как в кристаллическом виде (для получения НРК удобрений), так и в виде стоков системы аспирации (для получения РК удобрений). Хлорид аммония – компонент дистиллерной жидкости в производстве кальцинированной соды, а также побочный продукт конверсионных технологий получения монокалийфосфата, нитрата и сульфата калия [11]. Использование хлорида аммония в качестве активатора фосфоритной муки – перспективный способ его утилизации. Все выбранные соли являются основными компонентами комплексных удобрений, производимых в промышленности.

**Результаты и их обсуждение.** Исследование процесса взаимодействия ВКФМ с растворами солей проводили в стеклянном реакторе с мешалкой. В предварительно подготовленный раствор соли, близкий к насыщенному при 20 °С подавали фосфорит в заданном соотношении и интенсивно перемешивали 5–15 мин. При приготовлении трехкомпонентных удобрительных композиций хлористый калий вводили в кристаллическом виде вместе с фосфоритом. Полученную суспензию упаривали на водяной бане и сушили при температуре 70–80 °С. Отбирали пробы и анализировали на содержание усвояемой формы  $P_2O_5$ , экстрагируемой 2 %-ным раствором лимонной кислоты в соответствии с ГОСТом 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы анализа». Выполнен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Съемка рентгенограмм осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Bruker AXS (Германия). Степень активации фосфорита оценивали по изменению содержания усвояемой (лимоннорастворимой) формы  $P_2O_{5\text{усв}}$ , а критерием оценки степени активации было принято относительное содержание усвояемой формы  $P_2O_5$ :

$$K = (P_2O_{5\text{усв}} / P_2O_{5\text{общ}}) 100 \, \%.$$

На первом этапе проведен комплекс экспериментов по изучению взаимодействия ВКФМ как неактивированной, так и подвергшейся механической активации в шаровой мельнице [6] с водными растворами солей, содержащими, мас. %: 40 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 20 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 50 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 50 –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; 20 –  $\text{KCl}$ . В качестве модельных композиций готовили суспензии в массовых соотношениях фосфорит : соль, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1. Зависимость степени активации ВКФМ в сухих образцах двухкомпонентных удобрений от состава композиции и способа подготовки фосфатного сырья представлена в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость содержания (отн. %) усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  в образцах двухкомпонентных удобрений от состава фосфоритно-солевой композиции и способа подготовки фосфатного сырья, мас. %

Table 2. Dependence of the content (relative content, rel. %) of the available form of  $\text{P}_2\text{O}_5$  in the samples of two-component fertilizers on the composition of the phosphate-salt composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt. %

Массовое соотношение фосфорит : соль	Содержание усвояемой формы $\text{P}_2\text{O}_5$ в образцах в пересчете на фосфорит, мас. % (К, отн. %)				
	40 %-ный р-р $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20 %-ный р-р $\text{NH}_4\text{Cl}$	50 %-ный р-р $\text{NH}_4\text{NO}_3$	50 %-ный р-р $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	20 %-ный р-р $\text{KCl}$
Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированного фосфорита					
2:1	9,08 (41,48)	9,62 (43,95)	8,25 (37,70)	7,23 (32,89)	7,50 (34,26)
1:1	14,80 (67,60)	11,80 (53,90)	12,74 (58,20)	9,34 (42,67)	9,30 (42,50)
1:2	17,64 (80,60)	15,30 (69,90)	16,02 (73,18)	15,54 (71,00)	13,88 (63,40)
Фосфатно-солевая композиция на основе механически активированного фосфорита					
2:1	12,04 (55,00)	9,62 (43,95)	10,71 (48,93)	9,10 (41,59)	8,81 (40,23)
1:1	15,63 (71,40)	14,92 (68,16)	14,00 (63,96)	12,00 (54,82)	12,24 (55,92)
1:2	18,90 (86,34)	18,30 (83,60)	17,63 (80,54)	15,30 (69,89)	14,93 (68,18)

На следующем этапе исследована зависимость степени активации ВКФМ как исходной, так и механически активированной от состава трехкомпонентных удобрительных композиций. В качестве модельных принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения N : P : K – 1 : 1 : 1 и 1 : 0,8 : 1,2, как наиболее востребованные [12].

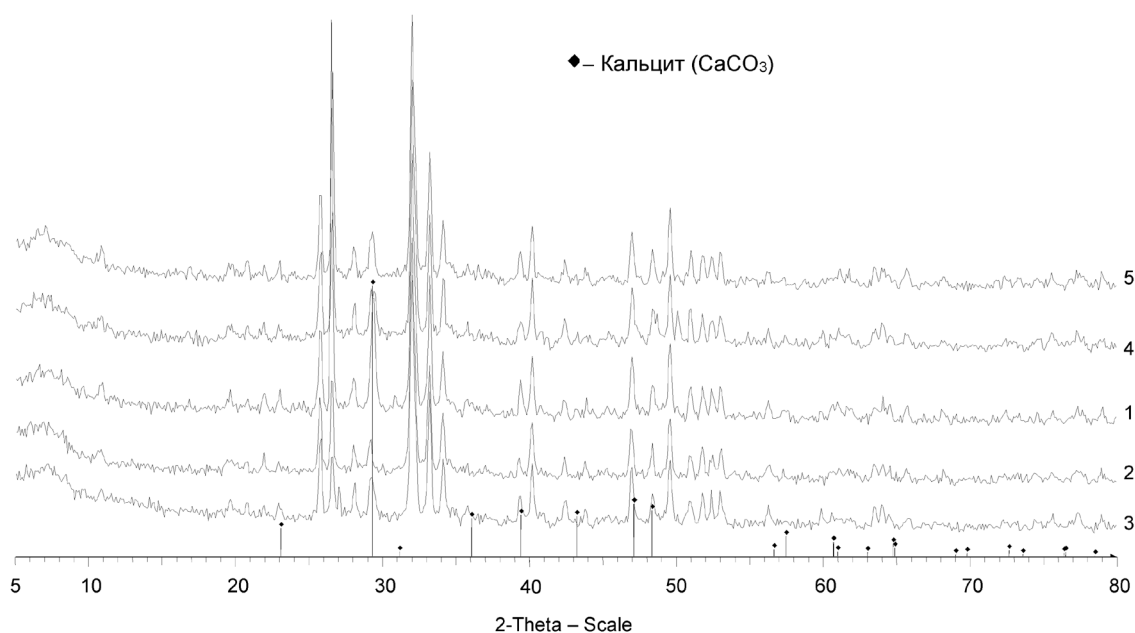
Зависимость степени активации ВКФМ в сухих образцах трехкомпонентных удобрений от состава композиции и способа подготовки фосфатного сырья представлена в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость содержания усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  (отн. %) в образцах трехкомпонентных удобрений от состава фосфоритно-солевой композиции и способа подготовки фосфатного сырья, мас. %

Table 3. Dependence of the content (relative content, rel. %) of the available form of  $\text{P}_2\text{O}_5$  in the samples of three-component fertilizers on the composition of the phosphate-salt composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt. %

Массовое соотношение фосфорит : соль	Содержание усвояемой формы $\text{P}_2\text{O}_5$ в образцах в пересчете на фосфорит, мас. % (К, отн. %)		
	Фосфорит + $\text{KCl}$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Фосфорит + $\text{KCl}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Фосфорит + $\text{KCl}$ + $(\text{NH}_4)\text{Cl}$
Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированного фосфорита			
1:1:1	7,39 (33,76)	13,79 (62,98)	8,14 (37,19)
1:0,8:1,2	8,44 (38,57)	14,27 (65,21)	8,49 (38,80)
Фосфатно-солевая композиция на основе механически активированного фосфорита			
1:1:1	9,01 (41,16)	14,31 (65,35)	10,02 (45,75)
1:0,8:1,2	10,42 (47,62)	14,61 (66,73)	10,07 (46,01)

Из представленных данных следует, что эффект активации фосфатной составляющей присутствует во всех композициях. Наибольшее активирующее действие оказывают растворы хлорида аммония, нитрата и сульфата аммония. Содержание усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{св}}$  в образцах ВКФМ, обработанных растворами указанных солей, увеличивается в 1,5–2 раза и достигает 17,6–18,9 мас. %, что обусловлено гидролитической кислотностью аммонийных солей.



Рентгенограммы исходного фосфорита (1) и фосфорита после взаимодействия с раствором сульфата аммония (2), нитрата аммония (3), хлорида калия (4), карбамида (5)

X-ray diffraction patterns of the original phosphorite (1) and phosphorite after treatment with solutions of ammonium sulfate (2), ammonium nitrate (3); potassium chloride (4); urea (5)

Как показывают данные табл. 2 и 3, степень активации ВКФМ растворами солей может быть повышена при осуществлении его предварительной механической активации. Степень перехода фосфора в усвояемую форму для механически активированного фосфорита на 10–13 отн.% выше, чем для неактивированного.

Эффект, который оказывают растворы минеральных солей на фосфорит, может быть обусловлен либо образованием новых фаз, либо частичным разложением карбонатов, сопутствующих фосфатам. Выполненный рентгенофазовый анализ образцов двух- и трехкомпонентных удобрений позволил установить присутствие франколита, кварца, кальцита, гиниита, алюмосиликатов – компонентов фосфата, а также кристаллических фаз – сульфата аммония, хлорида аммония, нитрата аммония, сильвина, карбамида – минеральных солей, вводимых в качестве активирующих добавок. Отмечено образование новой фазы коктеита  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  как в системе фосфорит–сульфат аммония, так и в системе фосфорит–сульфат аммония–хлорид калия. В других образцах новых фаз не обнаружено, возможно, они образуются в недостаточном количестве для идентификации методом рентгенофазового анализа. Механизмом активации также может являться деформация структуры фосфорита при разложении карбонатов под действием растворов солей аммония с выделением газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ).

Фосфатные зерна представляют собой агрегаты мельчайших кристаллов фторкарбонатапатита (в основном франколита). Промежутки между кристаллами заполнены сопутствующими минералами, в том числе кальцитом. При воздействии растворов солей происходит выщелачивание карбоната кальция с выделением  $\text{CO}_2$ , открывается доступ к ранее закрытым зернам фосфатного минерала и достигается лучшая экстракция раствором лимонной кислоты, т. е. повышается степень перехода соединений фосфора в усвояемую форму. Для установления степени растворения кальцита в процессе солевого разложения Вятско-Камского фосфорита было определено содержание  $\text{CO}_2$  в твердой фазе образцов (массовое соотношение фосфорит : соль – 1:1), полученной после фильтрации суспензии и отмывки ее от растворимых солей (табл. 4). Данные рентгенофазового анализа отмытых образцов осадков представлены на рисунке.

Содержание  $\text{CO}_2$  в образцах исходной ВКФМ и в отмытом остатке определяли по общепринятой методике [13], а по изменению содержания рассчитывали степень выделения  $\text{CO}_2$  из фосфорита в результате солевого разложения. Результаты исследований представлены в табл. 4.



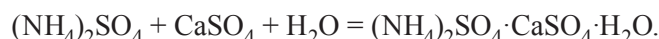
Таблица 4. Зависимость изменения содержания CO<sub>2</sub> в фосфорите, мас.% (степени выделения CO<sub>2</sub>, %) от вида солевой добавки и массового соотношения фосфорит:сольTable 4. The dependence of changes in the CO<sub>2</sub> content in phosphorite, wt.% (degree of CO<sub>2</sub> generation, %) on the type of salt additive and the phosphorite: salt mass ratio

Массовое соотношение фосфорит : соль	Фосфорит +(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Фосфорит +NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Фосфорит +NH <sub>4</sub> Cl	Фосфорит +KCl	Фосфорит +CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
1:4	4,86 (35,97)	3,94 (48,09)	3,68 (51,52)	6,15 (18,97)	5,98 (21,21)
1:2	5,39 (29,00)	4,53 (40,32)	5,21 (31,36)	6,34 (16,47)	5,93 (21,87)
1:1	5,48 (27,8)	5,38 (29,11)	5,34 (29,64)	6,90 (9,09)	6,27 (17,39)
2:1	5,77 (23,98)	5,67 (25,30)	5,35 (29,51)	6,92 (8,82)	6,39 (15,81)
4:1	5,89 (22,40)	5,82 (23,32)	5,69 (21,48)	7,21 (5,01)	6,35 (15,81)

Рентгенограммы (рисунок) исходного Вятско-Камского фосфорита (кривая 1) и отмытого осадка (кривые 2–5) подтверждают данные химического анализа – очевидно снижение интенсивности пиков, соответствующих кальциту. Минимальная интенсивность пиков наблюдается при активации аммонийными солями. Это доказывает, что в процессе взаимодействия фосфорита с растворами минеральных солей происходит частичное разложение кальцита по реакциям [14–17]:



Установление механизма действия раствора сульфата аммония на фосфорит позволило также объяснить образование двойной соли – коктеита:



Незначительное активирующее действие хлористого калия и карбамида объясняется тем, что первая соль не является гидролизующейся, а вторая – не проявляет в растворах гидролитической кислотности. Следовательно, эти соли не оказывают глубокого воздействия на кристаллическую решетку фосфатного минерала.

Выделение газообразного аммиака под действием температуры вследствие гидролиза аммонийных солей может привести к потерям азота на разных этапах получения удобрений. Авторами определено содержание азота на разных технологических стадиях получения двухкомпонентных удобрений с массовым соотношением фосфорит : соль, 1:1.

При проведении исследований отбирали образцы фосфатно-солевой суспензии либо твердого материала после каждой стадии (смешение, упарка, сушка) и анализировали на содержание аммонийного азота хлораминовым методом по ГОСТу 30181.8-94. Результаты исследований представлены в табл. 5. Установлено (табл. 5), что содержание аммонийного азота снижается по сравнению с исходной смесью: после упаривания – на 0,45–2,3 %, после сушки – на 1,04–3,19 %. Максимальные потери азота наблюдаются при использовании карбамида, что обусловлено, как указывалось ранее, низкой устойчивостью данной соли в растворе. Потери азота можно минимизировать, применив известные технологические приемы, используемые в производствах нитрата аммония, аммофоса и диаммонийфосфата [8, 17].

Таблица 5. Изменение содержания азота в композициях на различных технологических стадиях

Table 5. Change in nitrogen content in the compositions at different technological stages

Технологическая стадия	Содержание аммонийного азота в композициях, мас.%			
	Фосфорит + 40 %-ный р-р (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Фосфорит + 50 %-ный р-р NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Фосфорит + 20 %-ный р-р NH <sub>4</sub> Cl	Фосфорит + 50 %-ный р-р CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Расчетное значение	10,50	8,75	13,10	23,00
Исходная суспензия	10,41	8,69	13,02	22,50
Упарка	9,89	8,13	12,57	20,20
Сушка	9,37	7,53	11,31	19,31

На основании выполненного цикла исследований разработан способ получения комплексных удобрений [18], предусматривающий предварительную механическую активацию фосфоритной муки, активацию растворами азот- и (или) калийсодержащих солей, упарку полученной суспензии, гранулирование и сушку продукта.

Предложенный способ позволит получать как двойные, так и тройные удобрения с широким диапазоном соотношений питательных элементов –  $N:P_2O_5$  ( $K_2O:P_2O_5$ ), равном (0,3–6,0):1, или  $N:P_2O_5:K_2O$ , равном (0,3–6,0):1:(0,3–6,0) [18]. Производство комплексных удобрений по предлагаемому способу может быть налажено как на предприятиях по производству минеральных удобрений, так и на предприятиях химической отрасли, обладающих измельчительным, смесительным, сушильным и грануляционным оборудованием.

**Заключение.** Изучено влияние химического состава солевых компонентов, а также состава фосфатно-солевых композиций на степень активации ВКФМ. Установлено, что содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  в ВКФМ увеличивается в 1,5–2 раза, причем наибольшее активирующее действие оказывают растворы аммонийных солей. Использование предварительной механической активации ВКФМ в изучаемом методе обеспечивает повышение содержания усвояемой формы  $P_2O_5$  на 11–13 отн.%. С применением метода рентгенофазового анализа подтверждено, что процесс декарбонизации (разложение кальцита под действием растворов аммонийных солей) приводит к активации фосфорита за счет выделения  $CO_2$  и изменения структуры фосфатного минерала. Показано, что с увеличением количества вводимой соли степень декарбонизации увеличивается. Определена динамика изменения содержания аммонийного азота в удобрительных композициях на каждой стадии технологического процесса. Максимальные потери аммонийного азота (1,04–3,19 %) наблюдаются на стадии сушки. На основании результатов физико-химических и технологических исследований разработан и защищен патентом Республики Беларусь способ получения комплексных удобрений с использованием ВКФМ.

#### Список использованных источников

1. Иванов, С. Е. Фосфор: механизмы потерь из почвы и способы их снижения / С. Е. Иванов, И. В. Логинова, Т. Тиндалл // Питание растений. – 2011. – № 2. – С. 9–12.
2. Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М.: СО РАН, 2007. – 261 с.
3. Кочетков С. П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / С. П. Кочетков; Ивановский гос. хим.-техн. ун-т. – Иваново, 2004. – 32 с.
4. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers / Zhantasov K. T. [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – Vol. 1, No. 4. – P. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
5. Исследование процесса получения азотно-фосфорных удобрений с использованием предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки / А. С. Малявин [и др.] // Химическая технология. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 153–157.
6. Перова, В. П. Состояние сырьевой базы Верхнекамского фосфатного месторождения и возможное направление использования его фосфатной продукции / В. П. Перова, А. А. Краснов // Проблемы фосфатного сырья России. – Люберцы: Горхимпрогресс, 1999. – С. 35–37.
7. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 43–50.
8. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик [и др.]; под ред. С. Д. Эвенчика и А. А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
9. Малявин, А. С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / А. С. Малявин. – М., 2006. – 164 с.
10. Бабкин, В. В. Фосфорные удобрения России / В. В. Бабкин, А. А. Бродский. – М.: Агрохим-принт, 1995. – 464 с.
11. Дормешкин, О. Б. Конверсионные технологии получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, В. И. Шатило, Д. М. Новик // Хим. пром-сть сегодня. – 2015. – № 10. – С. 7–15.
12. Справочник агрохимика / В. В. Лапа [и др.]; Ин-т почвоведения и агрохимии. – Минск: Белорус. наука, 2007. – 390 с.
13. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
14. Черняк, А. С. Химическая селекция фосфата и кальцита в рудах с регенерацией реагентов / А. С. Черняк // ЖПХ. – 1957. – Т. XXX, № 6. – С. 844–851.

15. Азотнофосфорные удобрения, получаемые взаимодействием концентрированных растворов нитрата аммония с минерализованной массой фосфоритов центральных Кызылкумов / Р. К. Курбаниязов [и др.] // Хим. пром-сть. – 2009. – Т. 86, № 2. – С. 65–70.
16. Черняк, А. С. Химическая селекция шеелита и кальцита в рудах с регенерацией реагентов / А. С. Черняк // ЖПХ. – 1959. – Т. XXXII, № 10. – С. 2148–2153.
17. Олевский, В. М. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / В. М. Олевский. – М.: Химия, 1990. – 316 с.
18. Способ получения комплексного удобрения: пат. 21800 Респ. Беларусь, МПК C05G1/00, C05B17/00/ О. Б. Дорешкин, А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило, О. И. Ларионова; дата публ. 30.04.18.

## References

1. Ivanov S. E., Loginova I. V., Tindall T. Phosphorus: soil loss mechanism and ways to reduce them]. *Pitanie rasteniy = Plant nutrition*, 2011, no. 2, pp. 9–12 (in Russian).
2. Chaykina M. V. Prospects for mechanochemical technology for obtaining phosphate fertilizers]. Moscow, SORAN Publ., 2007. 261 p. (in Russian).
3. Kochetkov S. P. *Scientific foundations of new highly efficient processes for integrated phosphorus-containing raw materials. Dr. techn. sci. abstract diss.* Ivanovo, 2004. 32 p. (in Russian).
4. Zhantasov K. T., Moldabekov S., Zhantasov M. K., Baibolov K. S., Nalibayev M. I., Zhantasova D. M., Bazhirova K. N., Altybayev Z. M., Kadynceva T. A., Dormeshkin O. B., Minakovskiy A., Shatilo V., Pinayev G. F. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers. *Eurasian Chemical-Technological Journal*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
5. Malyavin A. S., Brizitskaya N. M., Bukkolini N. V., Kazak V. G. Study of the process of obtaining nitrogen-phosphorus fertilizers using pre-activated Verkhnekamsk ground phosphate rock. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 153–157 (in Russian).
6. Perova V. P., Krasnov A. A. The status of the raw material base of Verkhnekamsk phosphate excavating plant and the possible direction of using its phosphate products. *Problemy fosfatnogo syr'ya Rossii* [Problems of phosphate raw materials of Russia]. Lyubertsy, Gorchimprogress Publ., 1999, pp. 35–37 (in Russian).
7. Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I., Dormeshkin O. B., Stoyanova L. F., Ahtyamova S. S. The study of an acid-free method for processing the phosphorite of the Vyatka-Kama deposit into complex fertilizers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 8, pp. 43–50 (in Russian).
8. Evenchik S. D., Brodskiy A. A. *Technology of phosphate and complex fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 464 p. (in Russian).
9. Malyavin A. S. Development of the technological methods of using low-grade phosphate raw materials in the production of nitroammophosphate. Cand. techn. sci. diss. Moscow, 2006. 164 p. (in Russian).
10. Babkin V. V., Brodskii A. A. *Phosphoric fertilizers of Russia*. Moscow, Agrokhim-print Publ., 1995. 464 p. (in Russian).
11. Dormeshkin O. B., Shatilo V. I., Novik D. M. Conversion technologies for producing chlorine-free water-soluble complex fertilizers. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical industry today*, 2015, no. 10, pp. 7–15 (in Russian).
12. Lapa V. V., Bogdevich I. M., Smeyan N. I. *Handbook of agrochemist*. Minsk, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Belarusian science, 2007. 390 p. (in Russian).
13. Vinnik M. M. *Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).
14. Chernyak, A. S. Chemical selection of phosphate and calcite in ores with the regeneration of reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1957, vol. XXX, no. 6, pp. 844–851 (in Russian).
15. Kurbaniyazov R. K., Reymov A. M., Namazov Sh. S., Beglov B. M. Nitrogen-phosphorus fertilizers obtained by the interaction of concentrated solutions of ammonium nitrate with the mineralized mass of central Kyzylkum phosphate rocks. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical industry*, 2009, vol. 86, no. 2, pp. 65–70 (in Russian).
16. Chernyak, A. S. Chemical selection of scheelite and calcite in ores with regeneration of reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1959, vol. XXXII, no. 10, pp. 2148–2153 (in Russian).
17. Olevskiy V. M. *Proizvodstvo ammiachnoy selitry v agregatakh bol'shoi edinichnoy moshchnosti* [Production of ammonium nitrate in units of high unit capacity]. Moscow, Chemistry, 1990, 316 p.
18. Dormeshkin O. B., Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I. *The method of production of complex fertilizer. Patent. Republic of Belarus*, no. 21800, 2018 (in Russian).

## Информация об авторах

Шатило Виктория Ивановна – канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shatsilo@belstu.by

Минаковский Александр Федорович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashmin@mail.ru

## Information about the authors

Viktoryia I. Shatsilo – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shatsilo@belstu.by

Aliaksandr F. Minakouski – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashmin@mail.ru