

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 661.631.85
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-338-347>

Поступила в редакцию 06.03.2025
Received 06.03.2025

А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРИТОВ ПЛАСТОВОГО ТИПА (БАСЕЙН КАРАТАУ)
БЕСКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ**

Аннотация. Рассматривается бескислотная переработка фосфоритов пластового типа месторождения Жанатас бассейна Каратау. Обоснован выбор фосфатных руд бассейна Каратау (Казахстан) в качестве перспективного сырья для производства фосфорсодержащих комплексных удобрений в Республике Беларусь по бескислотным технологиям. В качестве сред, активирующих фосфат, использованы водные растворы хлорида, сульфата и нитрата аммония, карбамида и хлорида калия с концентрациями, соответствующими насыщенным растворам при стандартных условиях. Исследовано влияние химического состава солей, массового соотношения между солевыми компонентами и фосфоритом и использования операции предварительной механической обработки фосфорита на степень активации фосфоритной муки в водно-солевых суспензиях. Показано, что наибольший активирующий эффект оказывает использование растворов аммонийных солей при взаимодействии с фосфоритной мукой, подвергшейся механической активации. Установлено, что процесс разложения карбонатного минерала в составе фосфатной руды растворами минеральных солей приводит к активации фосфатного компонента. В оптимальных условиях в усвояемую форму может быть переведено до 45 % P_2O_5 фосфорита, что является предпосылкой для разработки ресурсосберегающей и экологически безопасной технологии переработки фосфатного сырья в комплексные удобрения пролонгированного действия.

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

Для цитирования. Минаковский, А. Ф. Переработка фосфоритов пластового типа (бассейн Каратау) бескислотным методом / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 338–347. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-338-347>

A. F. Minakouski, V. I. Shatsilo

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

PROCESSING OF BEDDED PHOSPHATE ROCK (KARATAU BASIN) BY ACID-FREE METHOD

Abstract. This article is devoted to the acid-free processing of bedded phosphorites from the Zhanatas deposit of the Karatau basin. The choice of phosphate ores from the Karatau basin (Kazakhstan) as a promising raw material for the production of phosphorus-containing complex fertilizers in the Republic of Belarus using acid-free technologies was substantiated. Aqueous solutions of ammonium chloride, sulfate and nitrate, urea and potassium chloride with concentrations corresponding to saturated solutions under standard conditions were used as phosphate activating agents. The influence of the chemical composition of salts and mass ratio between salt and phosphate rock on the degree of phosphate flour activation in water-salt suspensions was researched. It is shown that the greatest activating effect is produced by the use of solutions of ammonium salts in interaction with phosphate flour subjected to mechanical activation. It is established that the process of decomposition of carbonate mineral in the composition of phosphate ore by solutions of mineral salts leads to activation of phosphate component. It was established that the greatest activating effect is provided by the use of ammonium salt solutions when interacting with phosphate flour subjected to mechanical activation. Under optimal conditions, up to 45 % P_2O_5 of phosphorite can be converted into a digestible form, which is a prerequisite for the development of resource-saving and environmentally safe technology for processing phosphate raw materials into complex fertilizers of prolonged action.

Keywords: ground phosphate rock, digestible form of P_2O_5 , suspension, mechanochemical activation, ammonium chloride, ammonium nitrate, ammonium sulphate, urea, potassium chloride

For citation. Minakouski A. F., Shatsilo V. I. Processing of bedded phosphate rock (Karatau basin) by acid-free method. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 338–347 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-338-347>

Введение. Основная составляющая прироста урожая обеспечивается именно внесением минеральных удобрений. Традиционно высокий интерес проявляется к обеспечению фосфорного питания сельскохозяйственных культур, так как ресурсы для производства фосфорсодержащих удобрений более ограничены по сравнению с источниками калия и азота, что особенно характерно для Республики Беларусь.

По оценке экспертов, мировые ресурсы фосфоритных руд составляют более 300 млрд т. [1]. В мировой структуре минерально-сырьевой базы фосфориты существенно преобладают над апатитовыми рудами, поэтому большое внимание уделяется поиску простых и доступных технологий переработки фосфоритов в фосфорсодержащие удобрения, что позволит получить экономично высококонцентрированного апатитового сырья.

Низкосортное фосфатное сырье принципиально пригодно для переработки на сложные удобрения кислотным разложением, однако при этом значительно снижается производительность технологической системы и увеличиваются производственные издержки. Так, затраты на кислотную переработку фосфоритов на 10–30 % выше, чем кольского апатитового концентрата [2].

В связи с этим основными приемлемыми направлениями переработки и применения бедных фосфатных руд являются: прямое применение в виде фосфоритной муки, ее механохимическая активация, переработка на удобрения типа суперфосфатов [3]. При этом с агрохимической точки зрения не требуется высокая скорость растворения удобрения, а более предпочтительной является постепенная мобилизация фосфата из почвенного раствора [4]. Для таких способов переработки достаточно лишь первичное обогащение сырья, включающее измельчение, классификацию и исключающее образование, накопление большого количества отходов.

Потенциальными источниками доступного фосфатного сырья для Республики Беларусь могут служить фосфориты желвакового и пластового типов. Месторождения желваковых фосфоритов широко распространены и встречаются почти в каждой стране. Месторождения пластовых фосфоритов встречаются реже, но они характеризуются более высоким содержанием P_2O_5 .

В современных условиях наиболее целесообразным представляется использование предприятиями – производителями удобрений Беларуси фосфатного сырья государств – членов ЕАЭС.

Большой потенциальный интерес представляют фосфориты бассейна Каратау Республики Казахстан, которые относятся к пластовому типу и имеют зернистую структуру. На территории Каратауского фосфоритноносного бассейна выявлено 45 месторождений, при этом основные промышленные запасы руд сосредоточены на пяти: Чулактау, Аксай, Жанатас, Кокджон и Коксу.

В бассейне Каратау ежегодно добывается 19,2 млн т руды. Для ее переработки создано 10 рудоподготовительных производств общей мощностью около 20 млн т в год. Например, в месторождении Жанатас добывают свыше 6 млн т в год фосфорита [5].

В настоящее время фосфатные руды месторождения перерабатываются на предприятиях ТОО «Казфосфат» с применением термических (фосфор желтый, термическая ортофосфорная кислота и соединения на ее основе) и кислотных (экстракционная фосфорная кислота, простой суперфосфат, сульфаммофос, нитроаммофос, аммофос) методов. Кроме того, на филиале «Горно-перерабатывающий комплекс «Каратау»» осуществляется выпуск фосфатного сырья тонкого помола (фосфоритная мука) с массовым содержанием фосфорного ангидрида не менее 22 % [6].

Природные фосфориты Каратау характеризуются рядом минералогических и химических особенностей. Для них характерно взаимное прорастванье минералов, что затрудняет либо вовсе делает невозможным обогащение руды. Кроме того, руды месторождений Кокджон и Аксай отличаются повышенным содержанием карбонатов (до 8–10 % CO_2) и сравнительно низким содержанием кремнезема (10–15 % SiO_2). В месторождениях Чулактау, Жанатас, Коксу и частично Аксай развиты карбонатно-кремнистые, кремнистые и пелитоморфно-кремнистые руды, характеризующиеся повышенным содержанием нерастворимого остатка (15–25 %) и меньшей карбонатностью (5–8 % CO_2) [5].

На основании исследований корреляции структурных особенностей фосфатного сырья и химической активности фосфатной муки утверждается, что вследствие особенностей структуры кристаллической решетки фосфатного минерала, обуславливающей переход фосфора в усвояемую лимоннорастворимую форму, фосфориты Каратау не могут быть рекомендованы для прямого внесения в почву в виде фосфоритной муки [7]. В то же время фосфориты желвакового типа, более молодые по геологическому возрасту и не имеющие хорошо выраженного кристаллического строения, доступнее для растений. При их размоле получается мука, пригодная для непосредственного удобрения почв.

Одним из экологически чистых методов переработки фосфоритов является механохимическая активация с получением готового удобрения. Исследование химического и качественного составов фосфоритов выявило, что до 30 % их фосфатной составляющей может находиться в усвояемой форме [8]. Это может быть связано с наличием в руде не столь прочного, как в апатите, фосфорсодержащего минерала – франколита, что делает возможным переработку фосфоритов методом механохимического диспергирования. Преимуществом механохимического метода является возможность использования растворов солей и других веществ, которые неэффективны при обычной химической обработке, но вступают во взаимодействие с фосфатом, а также минералами-примесями в процессе механической активации [9].

Ранее был проведен комплекс исследований по механической активации желваковых (фосфоритная мука Вятско-Камского месторождения, РФ) и пластовых (месторождение Жанатас, Республика Казахстан) фосфоритов, а также их смесей с азот- и калийсодержащими компонентами [10–12]. Результаты исследований, приведенные в указанных работах, позволили определить оптимальные условия проведения механохимической активации изучаемых фосфоритов, а также их смесей с сульфатом аммония, карбамидом, хлористым калием.

Установлено, что наилучший эффект для фосфорита месторождения Жанатас достигается при механохимической активации в истирающем режиме, то есть с применением шаровых мельниц-активаторов и вибромельниц. Следует отметить, что механическая активация оказывает меньший эффект на фосфориты микрозернистого (пластового) типа по сравнению с фосфоритами желвакового типа, но это не исключает возможности применения данного способа переработки с целью получения комплексных удобрений. Несомненный интерес представляет и процесс активации фосфоритов при обработке их растворами и водно-солевыми суспензиями сульфата аммония, карбамида, хлористого калия, что позволяет достигать перевода в усвояемую форму (в фосфоритах желвакового типа) до 75 % P_2O_5 от общего содержания в сырье [13, 14].

Целью настоящего исследования явилось изучение процесса активации минералов фосфорита пластового типа в водно-солевых суспензиях с азот- и калийсодержащими солями – традиционными компонентами комплексных удобрений на примере руды месторождения Жанатас бассейна Каратау (Республика Казахстан).

Поставленная цель предусматривает необходимость решения следующих задач: изучение влияния химического состава соли и ее нормы на степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму (степень активации фосфатного минерала); установление влияния предварительной механической активации фосфорита на степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму при обработке фосфорита растворами азот- и калийсодержащих солей; изучение изменения содержания CO_2 в фосфорите в зависимости от химического состава соли.

Результаты и их обсуждение. Исследования проводили с образцами товарного фосфорита месторождения Жанатас бассейна Каратау (ФМЖ), который имеет состав (мас.%): CaO – 39,44; $P_2O_{5\text{общ}}$ – 25,5; $P_2O_{5\text{усв}}$ – 5,1 (20,0 % от общего содержания); SiO_2 – 17,66; Al_2O_3 – 1,69; Fe_2O_3 – 0,94; MgO – 2,83; CO_2 – 3,75. Основными кристаллическими фазами являются: франколит, доломит, везувианит, карбонатфторапатит, α -кварц [12].

В качестве солевых компонентов выбраны сульфат, хлорид, нитрат аммония, а также карбамид и хлорид калия. Выбор солевых компонентов и их концентраций обусловлены экономическими и технологическими соображениями: во-первых, все выбранные соли являются основными компонентами комплексных удобрений, производимых в промышленности; во-вторых, химический состав соли и концентрация ее водного раствора максимально соответствуют растворам,

образующимся в производстве сульфата аммония, нитрата аммония и карбамид-аммиачной смеси, нитрата калия конверсионным методом, кальцинированной соды аммиачным методом (фильтровальная жидкость), карбамида и хлористого калия. В работе использовали близкие к насыщенным при 20 °С водные растворы солей (мас.%): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; NH_4NO_3 – 50; NH_4Cl – 20; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – 50; KCl – 20.

Исследования были направлены на изучение изменения содержания усвояемой формы P_2O_5 с применением различных способов получения дву- и трехкомпонентных удобрительных композиций: обработкой нативной и механохимически активированной ФМЖ водными растворами азотсодержащих солей и хлорида калия.

Механохимическую активацию ФМЖ осуществляли в вибромельнице в установленном ранее оптимальном режиме [12] (активирующая нагрузка – смесь стальных шаров диаметром 6 мм, 12 мм, 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 : 1; массовое соотношение фосфорит : мелющие тела 1 : 8; продолжительность активации 15 мин).

Исследование процесса активации фосфорита растворами солей проводили в периодическом стеклянном реакторе с пропеллерной мешалкой. В предварительно подготовленный раствор соли, близкий к насыщенному при 20 °С, подавали фосфорит в заданном массовом соотношении фосфорит : добавка (от 1 : 2 до 2 : 1) и интенсивно перемешивали 5–15 мин. При приготовлении трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций хлористый калий вводили в кристаллическом виде вместе с фосфоритом. Полученную суспензию упаривали на водяной бане и сушили при температуре не более 70–80 °С.

В каждой серии экспериментов осуществлялся отбор проб готовых продуктов, которые анализировали на содержание усвояемой формы P_2O_5 , экстрагируемой 2%-м раствором лимонной кислоты, в соответствии с ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы анализа». Был выполнен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Съемка рентгенограмм осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Bruker AXS (Германия).

Степень активации фосфорита (К) оценивали по изменению содержания усвояемой (лимоннорастворимой) формы $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$, а критерием оценки было принято относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 :

$$K = (\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}) 100 \text{ \%}.$$

Зависимость степени активации ФМЖ от способа подготовки фосфатного сырья в образцах двухкомпонентных фосфоритно-солевых композиций различного состава представлена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (степень активации К, отн.%) в образцах двухкомпонентных фосфоритно-солевых композиций от их состава и способа подготовки фосфатного сырья, мас.%

Table 1. Dependence of the content of the digestible form of P_2O_5 (degree of activation K, rel.%) in the samples of two-component phosphate-salt compositions on their composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt.%

Массовое соотношение фосфорит : соль	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, мас. % (степень активации К, отн.%)				
	40%-й р-р $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20%-й р-р NH_4Cl	50%-й р-р NH_4NO_3	50%-й р-р $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	20%-й р-р KCl
Фосфоритно-солевая композиция на основе неактивированного ФМЖ					
1 : 2	10,47 (41,07)	11,76 (46,13)	11,80 (46,30)	11,35 (44,53)	9,84 (38,60)
1 : 1	8,88 (34,81)	9,97 (39,09)	9,48 (37,16)	8,17 (32,02)	8,54 (33,50)
2 : 1	6,74 (26,42)	7,85 (30,80)	8,05 (31,56)	5,24 (20,53)	5,07 (19,90)
Фосфоритно-солевая композиция на основе механически активированного ФМЖ					
1 : 2	12,42 (48,72)	15,68 (61,48)	11,99 (47,02)	11,30 (44,32)	11,92 (46,75)
1 : 1	9,41 (36,91)	12,83 (50,30)	10,45 (40,99)	9,57 (37,53)	10,01 (39,26)
2 : 1	7,76 (30,45)	10,34 (40,53)	7,93 (31,11)	6,50 (25,50)	7,85 (30,78)

Из представленных в табл. 1 данных следует, что эффект активации фосфатной составляющей отмечается во всех фосфоритно-солевых композициях. Экспериментально доказано, что на фосфориты мелкозернистого типа наибольшее активирующее действие оказывают растворы хлорида аммония, нитрата и сульфата аммония. Содержание усвояемой формы $P_2O_{5\text{усв}}$ в образцах ФМЖ, обработанных растворами указанных солей, увеличивается в 1,5–3,0 раза и достигает (в среднем) 9–11 мас. %.

Данные табл. 1 показывают также, что степень перехода фосфора в усвояемую форму для предварительно механически активированного ФМЖ выше, чем для неактивированного. Повышение степени активации P_2O_5 в зависимости от содержания раствора соли в композиции составляет от 25,5 до 46–61 %. Так, наибольшее активирующее действие на механически активированный ФМЖ оказывают следующие растворы: 20%-й раствор хлорида аммония (увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 в 2–3,1 раза в зависимости от содержания раствора соли в композиции); 50%-й раствор нитрата аммония (1,55–2,35 раза); 40%-й раствор сульфата аммония (1,53–2,43 раза); 20%-й раствор хлорида калия (1,54–2,34 раза). Раствор карбамида при низком его содержании оказывает наименьшее влияние на степень активации фосфорита, однако с увеличением доли карбамида степень активации ФМЖ повышается и достигает 44 отн. %. Высокая активирующая способность раствора хлорида аммония может быть объяснена воздействием на фосфорит соляной кислоты, образующейся при гидролизе NH_4Cl , с образованием хорошо растворимых хлоридов металлов, присутствующих в структуре фосфорита. Взаимодействие ФМЖ с раствором сульфата аммония сопровождается образованием веществ с низкой растворимостью, в частности двойной соли – коктеита $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$. [13].

Повышение содержания усвояемых форм фосфатов может происходить вследствие увеличения свободной энергии кристаллической решетки фосфата, образования новой поверхности и углубления дефектности структуры решетки. Механизм активации фосфатной составляющей фосфоритов растворами солей предположительно объясняется образованием комплексных соединений со свободными связями катионов кальция, образующимися на дефектных участках поверхности фосфатного материала. Данный процесс вызывает ослабление связей фосфатных групп в кристаллах фосфатного минерала. На основании изучения механохимической активации фосфатного сырья было сделано аналогичное предположение [15].

С целью определения возможного химического взаимодействия фосфорита и исследуемыми растворами солей был выполнен рентгенофазовый анализ отдельных композиций с массовым соотношением компонентов фосфорит : чистая соль 1 : 1, результаты которого приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Фазовый состав двухкомпонентных фосфоритно-солевых композиций

Table 2. Phase composition of two-component phosphorite-salt compositions

Фосфоритно-солевая композиция	Основные кристаллические фазы
ФМЖ + 20%-й раствор NH_4Cl	Франколит, кварц, хлорид аммония
ФМЖ + 40%-й раствор $(NH_4)_2SO_4$	Франколит, кварц, маскагнит (сульфат аммония), коктеит
ФМЖ + 20%-й раствор KCl	Франколит, кварц, сильвин (хлорид калия)
ФМЖ + 50%-й раствор NH_4NO_3	Франколит, кварц, нитрат аммония
ФМЖ + 50%-й раствор $CO(NH_2)_2$	Франколит, кварц, доломит, карбамид

Рентгенофазовый анализ всех изучаемых композиций, за исключением «ФМЖ + 50%-й раствор $CO(NH_2)_2$ », показал отсутствие фазы доломита в продукте в определяемом данным методом количестве, хотя в исходных фосфоритах она присутствовала. В композициях «ФМЖ + 20%-й раствор NH_4Cl », «ФМЖ + 20%-й раствор KCl » и «ФМЖ + 50%-й раствор NH_4NO_3 » новых фаз не наблюдается, а фазовый состав представлен франколитом, кварцем и хлоридом аммония, нитратом аммония либо хлоридом калия соответственно. На рентгенограмме композиции «ФМЖ + 40%-й раствор $(NH_4)_2SO_4$ » наблюдается образование новой фазы – коктеита $((NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O)$.

В фосфоритах осадочного происхождения анион CO_3^{2-} включен в кристаллическую решетку минерала франколита либо присутствует в виде кальцита или доломита, поэтому одним из механизмов активации может являться деформация структуры фосфатного минерала при разложении карбонатов под действием растворов солей с выделением газообразных продуктов. Эти процессы вызывают ослабление связей фосфатных групп в кристаллах фосфатного минерала и, как следствие, увеличение доли усвояемых фосфатов.

Для определения степени разложения карбонатных примесей в процессе обработки ФМЖ растворами солей (солевого разложения) определяли содержание CO_2 в твердой фазе образцов композиций, полученных после фильтрации суспензии и отмывки осадка от растворимых солей, а также проводили рентгенофазовый анализ этого осадка. Содержание CO_2 в образцах исходного фосфорита и в отмытом остатке определяли по общепринятой методике [16]; по изменению содержания рассчитывали степень выделения карбонатов из фосфорита в результате солевого разложения (табл. 3).

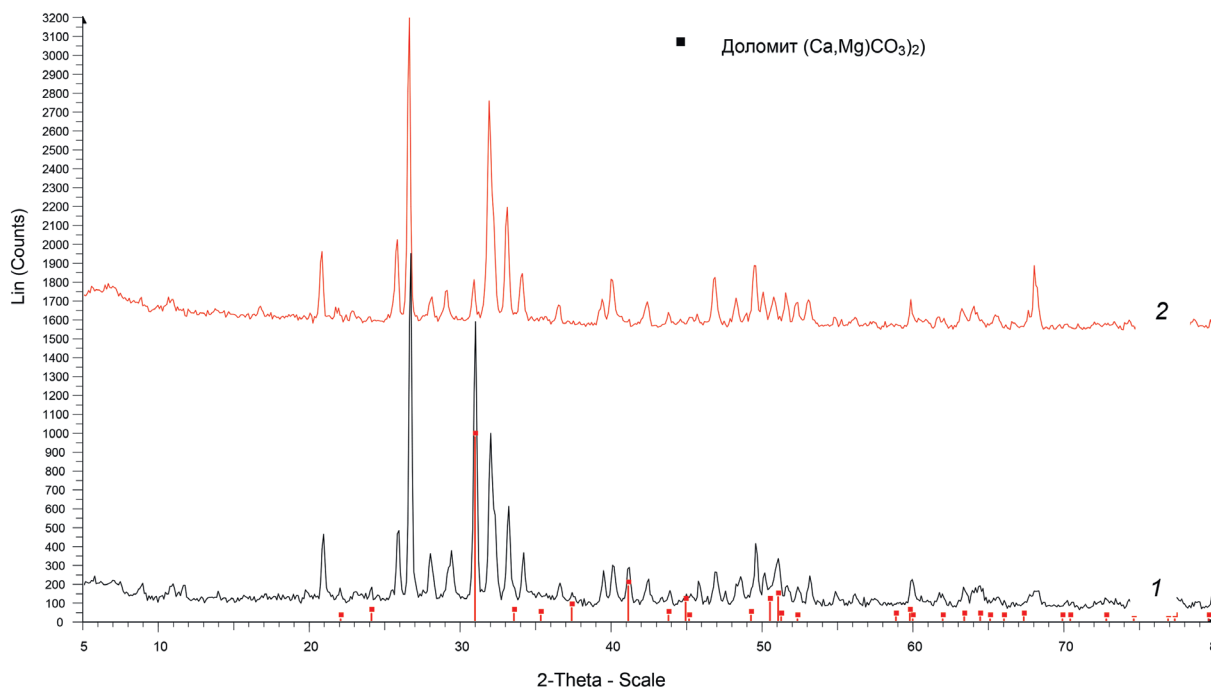
Т а б л и ц а 3. Изменение содержания CO_2 в фосфорите в зависимости от вида солевой добавки (соотношение фосфорит : соль 1 : 1), мас.%

Table 3. The dependence of changes in the CO_2 content in phosphorite from the type of salt additive (mass ratio phosphorite : salt 1 : 1), wt.%

Показатель	ФМЖ	ФМЖ + 40%-й раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ФМЖ + 50%-й раствор NH_4NO_3	ФМЖ + 20%-й раствор NH_4Cl	ФМЖ + 20%-й раствор KCl
Содержание CO_2 , мас.%	3,75	3,13	3,16	3,55	3,58
Степень выделения CO_2 , %	—	16,53	15,73	5,33	4,53

Полученные результаты доказывают, что в процессе взаимодействия фосфорита с растворами минеральных солей происходит частичное разложение карбонатов.

На рисунке представлены данные рентгенофазового анализа исходного ФМЖ и образца отмытого осадка после взаимодействия ФМЖ с 20%-м раствором NH_4Cl .



Рентгенограммы исходного фосфорита (1) и отмытого осадка ФМЖ после обработки 20%-м раствором хлорида аммония (2)

X-ray diffraction pattern of the original phosphorite (1) and phosphorite after treatment with 20 % solution of ammonium chloride (2)

Значительное снижение интенсивности пиков, соответствующих доломиту, на рентгенограмме отмытого осадка (2) подтверждает данные химического анализа и свидетельствует о частичном разложении этого соединения. В частности, интенсивность 100%-го пика доломита снижается в 7 раз. Результатом этого процесса является разупрочнение структуры фосфорита, вследствие чего повышается доступность поверхности материала для экстрагента, что способствует увеличению степени перехода соединений фосфора в усвояемую форму.

Наибольшая степень выделения CO_2 достигается при использовании растворов NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 . Это объясняется тем, что аммонийные соли являются гидролитически и физиологически кислыми в отличие от хлористого калия и карбамида, которые показали более низкий эффект активации [13].

Представлял практический интерес процесс получения трехкомпонентных удобрений на основе ФМЖ с использованием водных растворов азотсодержащих солей и твердого хлористого калия. В качестве модельных композиций принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения $\text{N} : \text{P} : \text{K} = 1 : 1 : 1$ и $1 : 0,8 : 1,2$, наиболее востребованные в агрохимии в качестве базовых удобрений [17].

Таким образом, задачей следующего этапа исследований было определение степени активации ФМЖ при ее обработке хлористым калием и раствором азотсодержащей соли «мокрым» способом с целью получения модельных трехкомпонентных удобрительных композиций.

Зависимость степени активации ФМЖ от способа подготовки фосфатного сырья в образцах трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций различного состава при «мокром» способе приготовления представлена в табл. 4.

Таблица 4. Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (К, отн.%) в образцах трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций от их состава и способа подготовки фосфатного сырья, мас.%

Table 4. Dependence of the content of the digestible form of P_2O_5 (degree of activation K, rel.%) in the samples of three-component phosphate-salt compositions on their composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt.%

Фосфоритно-солевая композиция	Массовое соотношение $\text{N} : \text{P} : \text{K}$	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, мас.% (К, отн.%)	
		Неактивированный ФМЖ	Механически активированный ФМЖ
ФМЖ + KCl + 50%-й раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1 : 1 : 1$	5,85 (22,94)	7,47 (29,30)
	$1 : 0,8 : 1,2$	6,22 (24,39)	7,75 (30,39)
ФМЖ + KCl + 40%-й раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$1 : 1 : 1$	7,95 (31,18)	10,48 (41,10)
	$1 : 0,8 : 1,2$	8,25 (32,35)	11,52 (45,18)
ФМЖ + KCl + 20%-й раствор $(\text{NH}_4)\text{Cl}$	$1 : 1 : 1$	7,88 (30,90)	8,33 (32,67)
	$1 : 0,8 : 1,2$	8,12 (31,84)	8,60 (33,73)

Анализируя данные табл. 4, можно сделать вывод о том, что при использовании механически активированного фосфорита Каратау степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму выше, чем при использовании неактивированного. Наибольшее активирующее действие на ФМЖ, смешанной с хлористым калием, оказывает раствор сульфата аммония (увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 в 1,6–2,3 раза). Такой эффект можно объяснить совместным воздействием на фосфорит растворенных сульфата аммония совместно с хлоридом аммония, образовавшимся в результате конверсии хлористого калия.

Выполнен рентгенофазовый анализ полученных трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций.

Данные рентгенофазового анализа, приведенные в табл. 5, позволили установить присутствие в сухих продуктах франколита, кварца, доломита, гиниита – фаз, характерных для фосфорита Жанатас. Кристаллические фазы – сульфат аммония, хлорид аммония, сильвин, карбамид – минеральные соли, вводимые в качестве активирующих добавок. В отличие от двухкомпонентных во всех трехкомпонентных композициях присутствует доломит, что свидетельствует о его неполном разложении в процессе. Это обуславливает более низкую степень активации фосфата

по сравнению с двухкомпонентными композициями. Отмечено также образование коктеита $((\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в системе фосфорит–хлорид калия–сульфат аммония. Здесь присутствуют также в небольших количествах сульфат калия и хлорид аммония–продукты конверсии сульфата аммония с хлоридом калия. В системах фосфорит–хлорид калия–хлорид аммония и фосфорит–хлорид калия–карбамид рентгенофазовый анализ не позволил выявить химического взаимодействия между компонентами.

Таблица 5. Фазовый состав трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций

Table 5. Phase composition of three-component phosphorite-salt compositions

Фосфоритно-солевая композиция	Основные кристаллические фазы
ФМЖ + KCl + 50%-й раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Франколит, кварц, доломит, сильвин, карбамид, гиниит, гидрофосфат кальция
ФМЖ + KCl + 40%-й раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Франколит, кварц, доломит, сильвин, сульфат аммония, хлорид аммония, сульфат калия, гиниит, брусит, коктеит, гидрофосфат кальция
ФМЖ + KCl + 20%-й раствор $(\text{NH}_4)\text{Cl}$	Франколит, кварц, доломит, сильвин, хлорид аммония, гиниит, гидрофосфат кальция

Сравнивая полученные результаты с комплексом исследований по активации фосфорита желвакового типа растворами этих же солей, проведенным авторами [13], можно отметить, что достигаемая степень активации фосфорита пластового (микрозернистого) типа (ФМЖ) ниже на 10–30 отн.%. Это обусловлено наличием в составе фосфорита большого количества минерала доломита, в то время как в фосфорите желвакового происхождения карбонатный минерал представлен кальцитом. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в которых отмечено, что скорость и степень разложения карбонатных минералов кислотами возрастает в ряду магнезит–доломит–кальцит [18].

Заключение. Изучен процесс активации фосфатных минералов (на примере фосфоритов пластового типа) в водно-солевых средах, а также комплексным воздействием в сочетании с механической активацией сырья. Установлено увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 фосфатного минерала в 1,5–2,5 раза, причем применение механической активации позволяет повысить этот показатель.

Установлено, что процесс декарбонизации (разложение доломита под действием растворов минеральных солей) приводит к активации фосфатных минералов за счет изменения их структуры.

Показана применимость метода механохимической активации как альтернативного способа переработки фосфорита бассейна Каратау с получением на его основе комплексных удобрений. Реализация такого способа предполагает ресурсосберегающий подход к переработке сырья, так как позволяет экономно расходовать высококачественное фосфатное сырье – апатитовый концентрат.

Список использованных источников

1. Mineral commodity summaries 2020: Report. – Reston, Virginia : U.S. Geological Survey, 2020. – 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
2. Дормешкин, О. Б. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес // Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ, 2013. – С. 71–76.
3. Беглов, Б. М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Б. М. Беглов, Г. И. Ибрагимов, Б. Б. Садыков // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, № 9. – С. 453–468.
4. Самсонова, Н. Е. Научное обоснование эффективности фосфорных удобрений пониженной растворимости и кремнийсодержащих соединений на почвах Центрального Нечерноземья : автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук : 06.01.04 / Самсонова Наталия Евгеньевна ; Смолен. с.-х. ин-т. – М., 2001. – 45 с.
5. Ангелов, А. И. Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений / А. И. Ангелов, П. Л. Денисов. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 53 с.
6. Сырье фосфатное тонкого помола Каратау // ТОО «Казфосфат». – URL: <https://www.kpp.kz/ru/products/karatau-fine-phosphate-rock> (дата обращения: 20.02.2025).

7. Бушуев, Н. Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих удобрений и чистых веществ : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.01 / Бушуев Николай Николаевич ; ОАО НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я. В. Самойлова. – М., 2000. – 32 с.
8. Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М. : СО РАН, 2007. – 261 с.
9. Малявин, А. С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Малявин Андрей Станиславович ; Науч.-исслед. ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам. – М., 2006. – 164 с.
10. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило, О. И. Ларионова [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 43–50.
11. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers / K. T. Zhantasov, Sh. Moldabekov, M. K. Zhantasov [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – Vol. 17, № 4. – P. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
12. Минаковский, А. Ф. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 376–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384>
13. Шатило, В. И. Бескислотная активация вятско-камской фосфоритной муки в присутствии азот- и калийсодержащих солей / В. И. Шатило, А. Ф. Минаковский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 464–471. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>
14. Патент ВУ 21800, МПК C05G1/00, C05B17/00/ (2006.01). Способ получения комплексного удобрения : № a20140509 : заявл. 26.09.2014 : опубл. 30.04.2018 / Дормешкин О. Б., Минаковский А. Ф., Шатило В. И., Ларионова О. И. ; заявитель УО БГТУ. – URL: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/59748/1/21800.pdf> (дата обращения: 20.02.2025).
15. Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов / М. В. Чайкина ; Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние. Ин-т химии твердого тела и механохимии. – Новосибирск : Изд-во СО РАН. Филиал «Гео», 2002. – 218 с.
16. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник. – М. : Химия, 1975. – 218 с.
17. Справочник агрохимика / В. В. Лапа, Н. И. Смяян, И. М. Богдевич [и др.] ; Ин-т почвоведения и агрохимии. – Минск : Бел. наука, 2007. – 390 с.
18. Анализ минерального сырья : сб. методов хим. анализа, принятых лаб. геохим. сектора Центр. науч.-исслед. геологоразведоч. ин-та / под ред. Б. Г. Карпова, Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : ОНТИ. Химтеорет, 1936. – 676 с.

References

1. *Mineral commodity summaries 2020: Report*. Reston, Virginia U.S. Geological Survey, 2020. 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
2. Dormeshkin O. B., Haurlyuk A. N., Cherches G. H. Influence of types of phosphate raw materials on the technological process of production of extractive phosphoric acid and complex fertilizers. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of BSTU. Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, 2013, no. 3, pp. 71–76 (in Russian).
3. Beglov B. M., Ibragimov G. I., Sadykov B. B. Non-traditional methods of processing phosphate raw materials into mineral fertilizers. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2005, vol. 82, no. 9, pp. 453–468 (in Russian).
4. Samsonova N. E. *Scientific justification of the efficiency of low-solubility phosphorus fertilizers and silicon-containing compounds on the soils of the Central non-black earth region*. Moscow, 2001. 45 p. (in Russian).
5. Angelov A. I., Denisov P. L. *Phosphate raw materials for the production of mineral fertilizers*. Moscow, Scientific Research Institute of Technical and Economic Studies of the Chemical Industry, 1984. 53 p. (in Russian).
6. Karatau fine phosphate rock. *Kazphosphate LLP*. Available at: <https://www.kpp.kz/ru/products/karatau-fine-phosphate-rock> (Accessed 20 February 2025) (in Russian).
7. Bushuev N. N. *Physicochemical bases of the influence of impurities of phosphate raw materials in the technology of phosphorus-containing fertilizers and pure substances*. Moscow, 2000. 32 p. (in Russian).
8. Chaykina M. V. *Prospects of mechanochemical technology for phosphate fertilizer production*. Moscow, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2007. 261 p. (in Russian).
9. Malyavin A. S. *Development of the technological methods of using low-grade phosphate raw materials in the production of nitroammophosphate*. Moscow, 2006. 164 p. (in Russian).
10. 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 tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*, 2016, vol. 19, no. 8, pp. 43–50 (in Russian).
11. Zhantasov K. T., Moldabekov Sh., Zhantasov M. K., Baibolov K. S., Nalibayev M. I., Zhantasova D. M. [et al.]. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
12. Minakouski A. F., Shatilo V. I. Non-acid method for processing of the Karatau phosphorites into complex fertilizers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy*

of Sciences of Belarus. Chemical series, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 376–384 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384>

13. Shatsilo V. I., Minakouski A. F. Acid-free activation process of Vyatka – Kama phosphate in the presence of nitrogen – and potassium-containing salts. *Vestsi Natsyyanal'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>

14. 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. Publ. date 30 April 2018. Available at: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/59748/1/21800.pdf> (Accessed 20 February 2025) (in Russian).

15. Chaikina M. V. *Mechanochemistry of natural and synthetic apatites*. Novosibirsk, SD RAS Publ, Branch “Geo”, 2002. 218 p. (in Russian).

16. Vinnik M. M. *Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).

17. Lapa V. V., Smeyan N. I., Bogdevich I. M. [et al.]. *Agrochemist's Handbook*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2007. 390 p. (in Russian)

18. Karpov B. G., Knipovich Yu. N., Morachevskii Yu. V. (eds). *Analysis of mineral raw materials: a collection of methods of chemical analysis adopted by the laboratories of the Geochemical Sector of the Central Research Geological Prospecting Institute*. Leningrad, ONT, Khimteoret Publ., 1936. 676 p. (in Russian).

Информация об авторах

Минаковский Александр Федорович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashmin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4253-3414>

Шатило Виктория Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shatsilo@belstu.by; <https://orcid.org/0009-0007-0835-2800>

Information about the authors

Minakouski Aliaksandr F. – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashmin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4253-3414>

Shatsilo Viktoryia I. – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: shatsilo@belstu.by; <https://orcid.org/0009-0007-0835-2800>