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 (БАССЕЙН 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 % Р О 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 Р О , 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 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 O , suspension, mechanochemical activation, ammonium chloride, ammonium nitrate, ammonium sulphate, urea, potassium chloride

© Минаковский А. Ф., Шатило В. И., 2025

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 увели чению степени перехода соединений фосфора в усвояемую форму.

Наибольшая степень выделения CO достигается при использовании растворов NH Cl, (NH , NH . Это объясняется тем, что аммонийные соли являются гидролитически и фи зиологически кислыми в отличие от хлористого калия и карбамида, которые показали более низкий эффект активации [13].

Представлял практический интерес процесс получения трехкомпонентных удобрений на ос нове ФМЖ с использованием водных растворов азотсодержащих солей и твердого хлористого калия. В качестве модельных композиций принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения N : P : 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 актива ции 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.

Т а б л и ц а 4. **Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (K, отн.%) в образцах трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций от их состава и способа подготовки фосфатного сырья, мас.%**

T a b l e 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 : : K	Содержание усвояемой формы P O в образцах в пересчете на фосфорит, мас.% (K, отн.%)	
		Неактивированный ФМЖ	Механически активированный ФМЖ
ФМЖ + KCl + 50%-й раствор NH	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 (H	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 (H	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 O 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 O в 1,6–2,3 раза). Такой эффект можно объяснить совместным воздействием на фосфо рит растворенных сульфата аммония совместно с хлоридом аммония, образовавшимся в резуль тате 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 фосфори та Жанатас. Кристаллические фазы – сульфат аммония, хлорид аммония, сильвин, карбамид – минеральные соли, вводимые в качестве активирующих добавок. В отличие от двукомпонент ных во всех трехкомпонентных композициях присутствует доломит, что свидетельствует о его неполном разложении в процессе. Это обусловливает более низкую степень активации фосфата

по сравнению с двукомпонентными композициями. Отмечено также образование коктеита ((NH · 2H 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 NH	Франколит, кварц, доломит, сильвин, карбамид, гиниит, гидрофосфат кальция
ФМЖ + KCl + 40%-й раствор H	Франколит, кварц, доломит, сильвин, сульфат аммония, хлорид аммония, сульфат калия, гиниит, брушит, коктеит, гидрофосфат кальция
ФМЖ + KCl + 20%-й раствор H	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 O 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-activatiors for multicomponentmineral fertilizers / K. T. Zhantasov, Sh. Moldabekov, M. K. Zhantasov [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Jornal. – 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. Серыя 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. Серыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 464–471. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471

14. Патент BY 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. Смеян, 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, Virginiaб U.S. Geological Survey, 2020. 200 p. https://doi.org/10.3133/mcs2020

2. Dormeshkin O. B., Hauryliuk 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 neorganicheskih veschestv 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 Fabruary 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-activatiors for multicomponentmineral fertilizers. *Eurasian Chemico-Technological Jornal*, 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 academii 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 Fabruary 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-: @ . :// . /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-: @belstu.by :// . /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