

УДК 622.364:622.765

**Ф. Ф. Можейко**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**И. И. Гончарик**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);  
**З. А. Готто**, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**Т. Н. Поткина**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

**В. В. Шевчук**, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси)

### ФОСФОРИТНАЯ МУКА: СПОСОБЫ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Изложены результаты исследований по улучшению физико-химических и агрохимических свойств фосфоритной муки, полученной при обогащении фосфоритов различных месторождений, путем увеличения тонины ее помола, механохимической активации в присутствии различных физиологически активных веществ, а также путем ее частичной активации не полной нормой от стехиометрии соляной и азотной кислот.

The results of research for improving physical-chemical and agrochemical properties of phosphate flour, obtained by phosphate various deposits enrichment, by increasing its grinding fineness, as well as mechanical activation in the presence of various physiologically active substances, also through its partial activation incomplete stoichiometry norm of the hydrochloric and nitric acids are represented.

**Введение.** Основным сырьем для производства фосфорных удобрений являются природные фосфоритные и апатитовые руды, отличающиеся не только минералогическим составом, условиями образования, но и технологическими свойствами. Выявленные запасы фосфатных руд учтены более чем по 60 странам и оцениваются в настоящее время в 63 067 млн. тонн  $P_2O_5$ , в том числе 57 807 млн. тонн фосфоритных (91 мас. %) и 5260 млн. тонн апатитовых (9 мас. %) руд [1–3].

Анализ ситуации, складывающейся на мировом рынке фосфатного сырья, позволяет выделить следующие негативные тенденции, которые будут только нарастать и оказывать существенное влияние на производителей и потребителей фосфорсодержащих удобрений:

– снижение экспорта фосфатного сырья традиционными его поставщиками и увеличение доли фосфатного сырья, перерабатываемого местными производителями фосфорных удобрений;

– ухудшение качества фосфатного сырья в результате истощения месторождений высококачественных руд;

– возникновение дисбаланса между спросом и предложением за счет уменьшения темпов роста добычи фосфатного сырья при одновременном увеличении спроса на фосфорсодержащие удобрения.

Указанные тенденции вызывают необходимость поиска и использования альтернативных источников фосфатного сырья.

**Основная часть.** Фосфорные удобрения делятся по степени растворимости на три основные группы: водорастворимые – аммонизированные суперфосфат, двойной суперфосфат,

аммофос, диаммофос; не растворимые в воде, но цитратно- и лимоннорастворимые – преципитат, томасшлак, мартеновский фосфатшлак, термические фосфаты; труднорастворимые фосфаты – фосфоритная мука. Фосфоритная мука была первым фосфорным удобрением, промышленный выпуск которого в России был начат благодаря работам А. Н. Энгельграда, получившим широкое применение в различных агроклиматических регионах.

Это обусловлено рядом факторов, важнейшими из которых являются:

– единица  $P_2O_5$  в фосфоритной муке в 2–4 раза дешевле, чем в любых водорастворимых фосфорсодержащих удобрениях;

– производство фосфоритной муки исключает производство многотоннажных, экологически опасных отходов;

– получение фосфоритной муки осуществляется из самого доступного фосфатного сырья – фосфоритов;

– фосфоритная мука в отличие от водорастворимых удобрений является медленно растворимым с длительным сроком действия удобрением.

Кроме того, фосфоритная мука производится по простой технологии, исключая образование обременительных многотоннажных отходов производства типа фосфогипса.

Производство фосфоритной муки включает предварительное крупное дробление мытой руды на молотковых или щековых дробилках, сушку во вращающихся сушильных барабанах дымовыми газами, последующее среднее дробление и сухое измельчение. Среднее дробление осуществляется на валковых или молотковых дробилках. Для тонкого измельчения применяют

шаровые или воздухомельные мельницы. Отделение готовой фосфоритной муки от более крупных частиц, возвращаемых на доизмельчение, производится в воздушном сепараторе [4].

В настоящее время коэффициент использования питательных компонентов применяемых минеральных удобрений недостаточен и колеблется в пределах 20–60 мас. %. В отличие от азота и калия, потери которых в основном обусловлены вымыванием их грунтовыми и дождевыми водами, низкий коэффициент использования фосфора (18–25 мас. % за год) вызван иммобилизацией его в почве или же ретроградацией  $P_2O_5$ , которая определяется, прежде всего, кислотностью почвы и содержанием в ней свободных ионов алюминия и железа, а также активных полутвердых оксидов.

Алюмо- и железозофосфаты являются труднорастворимыми в воде соединениями. Их образование начинается сразу же после внесения в почву высококонцентрированных водорастворимых фосфорных удобрений. Большинство сельскохозяйственных культур (зерновые, картофель, сахарная свекла) с максимальной скоростью усваивают фосфор только через 2–4 месяца после посева. К этому времени на кислых почвах большая часть водорастворимых концентрированных удобрений типа аммофоса переходит в малорастворимые соединения железа и алюминия и по агрохимической эффективности их действие на урожайность сельскохозяйственных культур близко к действию фосфоритной муки.

Наиболее перспективным по условиям залегания и добычи фосфоритов является Мстиславльское месторождение. Мстиславльская фосфоритовая руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа с содержанием  $P_2O_5$  от 8 до 15 мас. %.

Проведенные в течение ряда лет обширные исследования по обогатимости фосфоритовых руд Мстиславльского месторождения показали, что белорусские фосфориты относятся к труднообогатимым тонковкрапленным рудам. Установлено, что в результате первичного обогащения, заключающегося в сухом или мокром дроблении руды, разделении ее по крупности кусков на грохотах и отмывке пустой породы водой, содержание  $P_2O_5$  в концентрате повышается до 15–16 мас. %. Далее концентраты первичного обогащения подвергаются более глубокому вторичному обогащению методом флотации. В цикле основной флотации получен концентрат, содержащий 20–22 мас. %  $P_2O_5$ , а после трех перемешиваний содержание  $P_2O_5$  в готовом продукте повышается до 27–28 мас. % при извлечении 80–90 мас. %, который может использоваться в процессе получения комплексных удобрений.

Полученные продукты, как при первом, так и втором обогащении, содержат неусвояемую для растений форму  $P_2O_5$ . Превращение их в минеральные фосфорные удобрения заключается в переводе неусвояемой формы  $P_2O_5$  в усвояемую. К настоящему времени предложено множество способов их активации и облагораживания. Обычно это делается разложением фосфатного сырья с помощью минеральных кислот: серной, азотной, фосфорной и соляной. Но для кислотной переработки требуется высококачественное фосфатное сырье. Этот процесс сложен, трудоем и энергозатратен и сопровождается образованием большого количества отходов, в частности фосфогипса, утилизация которого в настоящее время является большой проблемой.

Проведены исследования воздействия механохимической активации на фосфоритную муку с целью увеличения растворимости ее фосфатной составляющей, исследовано влияние физиологически кислых добавок (например, сульфата аммония) на процесс механохимической активации, определены кинетические показатели процесса, в т. ч. содержание воды и цитратнорастворимых фосфорных солей в зависимости от условий активации, вида и соотношения физиологически кислых добавок и т. д. (табл. 1).

Проведены исследования по изучению некоторых факторов на активацию фосфоритовой муки различной тонины помола в присутствии активирующих добавок. В качестве физиологически кислых добавок использовали сульфат аммония, хлорид калия и аммония и их смеси. В качестве фосфатсодержащего сырья использовали концентрат, полученный при первом обогащении (содержание  $P_2O_5$  15,6 и 16,2 мас. %) фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения, и фосфоритовую муку Полпинского месторождения ( $P_2O_5$  – 18,9 мас. %).

Из приведенных данных отчетливо видно, что в результате взаимодействия физиологически кислых добавок с фосфоритовой мукой, вернее с ее фосфатной составляющей, происходит активация последней, что способствует переводу фосфорных соединений в более подвижную форму, о чем свидетельствует значительное повышение относительного содержания лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$ . Увеличение времени перемешивания приводит к повышению активации фосфатных удобрений как в присутствии только сульфата аммония или хлорида калия, так и при их совместном введении, максимальное значение достигается при 15 мин взаимодействия. Исходя из этого, дальнейшие опыты проводили при времени активации 15 мин.

Таблица 1  
**Влияние продолжительности активации  
 и физиологически кислых добавок на содержание  
 лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$   
 (фракция  $-0,063$  мм) фосфоритовой муки  
 Мстиславльского месторождения  
 (содержание  $P_2O_5$  общ –  $16,25$  мас. %)**

Состав удобрения	Время, мин	Содержание, мас. %		$P_2O_{5ЛРФ}/P_2O_{5Общ}$ , %
		$P_2O_{5Общ}$	$P_2O_{5ЛРФ}$	
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	5	9,08	7,63	84,0
Сульфат аммония : фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	5	7,73	7,00	90,6
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	10	9,08	7,75	85,4
Сульфат аммония : фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	10	7,73	7,04	91,07
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	15	9,08	7,94	87,5
Фосмука : хлорид калия = 1 : 1	15	12,95	8,59	66,3
Сульфат аммония : фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	15	7,73	7,44	96,25
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	30	9,08	7,92	87,2
Фосмука : хлорид калия = 1 : 1	30	12,95	8,59	66,4
Сульфат аммония : фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	30	7,73	7,43	96,1

Показано, что активация фосфоритовой муки, под воздействием азотных удобрений, в частности сульфата аммония, протекает значительно эффективнее, чем при воздействии хлорида калия, что можно объяснить более высокой кислотностью серноокислого аммония по сравнению с хлоридом калия (табл. 2). Содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  по отношению к общему содержанию  $P_2O_5$  при активации сульфатом аммония при соотношении  $N : P_2O_5 = 1 : 1$  достигает  $87,5$  мас. % против  $66,3$  мас. % с хлоридом калия при таком же соотношении компонентов и одинаковом времени активации. Наибольшая активация фосфата наблюдается в трехкомпонентных системах. В данном случае проявляется синергизм активирующего действия, т. е. совместное введение азотных и калийных удобрений значительно больше активирует фосфорные удобрения на основе фосфоритовой муки, чем каждое в отдельности.

Кроме того, во всех исследуемых случаях содержание лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  как в абсолютном, так и в относительном

выражении значительно возрастает с увеличением дисперсности фосфоритовой муки. Так, если при активации мытого фосфоритового концентрата общей крупности  $-0,16$  мм в бинарной смеси с сульфатом аммония или хлоридом калия при соотношении  $N : P_2O_5$  и  $P_2O_5 : K_2O$   $1 : 1$  или  $N : P_2O_5 : K_2O$   $1 : 1 : 1$  содержание лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  составляет  $7,25$ ,  $6,13$ ,  $6,75$  мас. % соответственно, то в случае активации фракции  $-0,063$  мм –  $8,00$ ,  $8,50$  и  $7,00$  мас. % соответственно. Относительная усвояемость фосфора тонкой фракции при активации сульфатом аммония, хлоридом калия или их смесью составляет  $93,2$ ,  $69,4$  и  $94,5$  мас. % против  $84,5$ ,  $50,0$  и  $90,8$  мас. % соответственно для фракции крупностью  $-0,16$  мм (табл. 2).

Таблица 2  
**Влияние состава, соотношения компонентов  
 в смеси, крупности помола на активацию мытого  
 фосфоритового концентрата Мстиславльского  
 месторождения (содержание  $P_2O_5$  общ –  $15,6$  мас. %, время перемешивания  $15$  мин)**

Состав удобрения	Крупность, мм	Содержание в смеси, мас. %		$P_2O_{5ЛРФ}/P_2O_{5Общ}$ , %
		$P_2O_{5Общ}$	$P_2O_{5ЛРФ}$	
Сульфат аммония : фосмука = 1 : 1	$-0,16$	8,58	7,25	84,5
Фосмука : хлорид калия = 1 : 1	$-0,16$	12,24	6,13	50,0
Сульфат аммония : фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	$-0,16$	7,43	6,75	90,8
Фосмука : сульфат аммония = 1 : 2	$-0,16$	6,30	5,75	91,3
Фосмука : хлорид калия = 1 : 2	$-0,16$	10,60	7,63	72,2
Фосмука : сульфат аммония = 1 : 1	$-0,063$	8,58	8,00	93,2
Фосмука : хлорид калия = 1 : 1	$-0,063$	12,24	8,50	69,4
Сульфат аммония : фосмука : хлорид калия = 1 : 1 : 1	$-0,063$	7,43	7,00	94,5
Фосмука : сульфат аммония = 1 : 2	$-0,063$	6,30	6,25	99,2
Фосмука : хлорид калия = 1 : 2	$-0,063$	10,60	8,13	76,6

Из приведенных данных следует, что и в этом случае, т. е. при активации муки тонкодисперсной фракции  $-0,063$  мм, полученной при измельчении

исходной руды общей крупностью  $-0,16$  мм, преимущества химической активации остаются за тонкодисперсным размолем фосфоритового концентрата. Повышение содержания сульфата аммония и хлорида калия усиливает активацию фосфоритовой муки. Так, если при соотношении  $P : N$  и  $P : K$   $1 : 1$  относительная растворимость составляет  $84,5$  и  $50,0$  мас. % соответственно, то при соотношении  $1 : 2$  этот показатель повысился до  $91,3$  и  $72,2$  мас. % соответственно (фракция  $-0,16$  мм). Для образцов состава  $P : N$  и  $P : K$   $1 : 2$  (фракция  $-0,063$  мм) относительная усвояемость повышается до  $99,2$  и  $76,6$  мас. % против  $93,2$  и  $69,4$  мас. % соответственно при соотношении компонентов  $1 : 1$ .

Аналогичные результаты по активации получены при использовании в качестве фосфоритового компонента в NPK-удобрениях фосфоритовой муки Полпинского месторождения.

Таким образом, установлено, что предварительное смешивание фосфоритовой муки с физиологически кислыми добавками можно рассматривать как один из приемов повышения эффективности фосфоритовой муки. Это подтверждается данными проведенных агрохимических испытаний смесей фосфоритовой муки Мстиславльского месторождения с сульфатом аммония. Показано, что ее эффективность как на дерново-подзолистых суглинистых, так и на песчаных почвах повышается до уровня лучших форм фосфорных водорастворимых удобрений (аммофоса и аммонизированного суперфосфата).

Вторым нетрадиционным методом получения фосфорсодержащих удобрений из бедного фосфатного сырья является его обработка неорганическими кислотами, но в значительно меньших количествах, чем это требуется для полного разложения фосфоритов. При этом образуются так называемые недоразложенные или частично разложенные фосфаты.

Агрохимическая эффективность фосфоритной муки, необработанной и обработанной кислотами, сравнивалась с эффективностью водорастворимых фосфатов. В результате взаимодействия с почвой водорастворимый фосфат уменьшает свою доступность растениям, тогда как обработанный малыми количествами кислот фосфорит при этих условиях становится как абсолютно, так и относительно более эффективным.

Лучшие результаты были получены в вариантах с фосфорной кислотой; эффективность продуктов неполного разложения фосфатной и азотной кислотами была ниже. Урожай по некоторым вариантам опыта в результате активации фосфорита увеличивался более чем в два раза сравнительно с урожаем по необработанному фосфориту. Оптимальная доза фосфорной кислоты для обработки оказалась равной  $7-8$  мас. % от веса фосфатной муки. В результате обработки фосфорита фосфорной кислотой из него было только дополнительно поглощено почти в два раза больше фосфора, чем из фосфорита, не подвергнувшегося обработке. При этом коэффициент полезного действия реагента, использованного для неполного разложения, оказывается в  $5-8$  раз более высоким, чем для водорастворимого фосфата.

Нами с целью отработки оптимального состава комплексных удобрений, в которых часть ( $10-30$  мас. %) водорастворимых фосфатов типа аммофоса будет заменено более дешевым и доступным химически активированным фосфоритом, проведены исследования по активации желваковых фосфоритов Полпинского месторождения соляной и азотной кислотами, взятыми в меньшем количестве, чем положено по стехиометрической норме. Концентрация азотной кислоты составляла  $55,7$  мас. %, соляной –  $21,8$  мас. %. Химический состав исследуемых фосфоритов представлен в табл. 3.

Фосфоритовый концентрат Полпинского месторождения получен после обогащения исходной руды методом промывки с последующей основной флотацией. Результаты химического и рентгенофазового анализа показали, что основным порообразующим фосфатным минералом в исследуемых образцах является фторкарбонатапатит.

В результате исследований установлено, что модифицирующие кислоты одновременно действуют на все компоненты фосфоритной муки на поверхности частиц. Они способствуют разложению примесных минералов и образованию водорастворимых и лимоннорастворимых фосфатов. С увеличением содержания модифицирующих кислот увеличивается извлечение в водную вытяжку и в вытяжку  $2\%$ -ной лимонной кислоты фосфатов, ионов кальция и железа.

Таблица 3

**Химический состав фосфоритной муки, полученной при обогащении фосфоритов Полпинского месторождения**

$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	F	$SO_3$	$H_2O$	Н.о.	П.п.п.
18,9	29,4	0,63	2,29	1,61	3,36	2,5	2,3	1,05	0,55	7,51

Соляная кислота является более сильным активатором фосфоритной муки, чем азотная: данные по извлечению компонентов в водную вытяжку и в вытяжку 2%-ной лимонной кислоты образцов, модифицированных соляной кислотой, выше, чем азотной.

Показано, что с увеличением содержания модифицирующих кислот идет увеличение степени извлечения всех компонентов. Величина степени извлечения в водную вытяжку Са (от 12,1 до 37,97 мас. % (обработка HCl) и от 6,59 до 29,02 мас. % (обработка HNO<sub>3</sub>)) выше, чем степень извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (от 2,66 до 9,88 мас. % (обработка HCl) и от 1,72 до 14,3 мас. % (обработка HNO<sub>3</sub>)). Это различие означает, что кислоты в большей степени действуют на примесные минералы, чем на основное фосфатное вещество.

Показано, что оптимальными условиями улучшения качественных характеристик фосфоритной муки можно считать следующие соотношения содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : неорганическая кислота: при обработке соляной кислотой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : HCl = 1 : 0,2, при обработке азотной кислотой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : HNO<sub>3</sub> = 1 : 0,4.

**Заключение.** Установлено, что в присутствии физиологически кислых добавок происходит активация фосфоритовой муки, о чем свидетельствует значительное повышение относительного содержания лимоннорастворимой формы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Показано, что активация фосфоритной муки под воздействием сульфата аммония протекает

эффективнее, чем в присутствии хлорида калия, что объясняется более высокой кислотностью сернокислого аммония по сравнению с хлоридом калия.

Показано, что в присутствии физиологически кислых веществ происходит образование многочисленных дефектов в кристаллических решетках фосфатсодержащих минералов фосфоритной муки, глубокие их преобразования, фазовые превращения с возможным частичным замещением входящих в структуру фторкарбонатапатиев катионов кальция на катионы калия и аммония, а анионов фтора на гидроксил-ионы и хлор-ионы.

### Литература

1. Беглов Б. М., Ибрагимов Г. Г., Садыков Б. Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Химическая промышленность. 2005. № 9. С. 453–468.
2. Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 7. С. 11–17.
3. Коршунов В. В., Коршунов Д. В. Рынок минеральных удобрений: долгосрочные тенденции и текущая ситуация // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 4–10.
4. Ратобыльская А. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. М.: Недра, 1979. 261 с.

*Поступила 11.03.2014*