УДК 661.631.85

А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило, О. И. Ларионова,
О. Б. Дормешкин, Л. Ф. Стоянова, С. С. Ахтямова

ИЗУЧЕНИЕ БЕСКИСЛОТНОГО МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТА ВЯТСКО – КАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Ключевые слова: комплексные удобрения, фосфорит, механохимическая активация, усвояемая форма P_2O_5, измельчение, нитрат аммония, сульфат аммония, карбамид, хлорид калия.

В данной работе исследован процесс получения комплексных удобрений на основе фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения (Российская Федерация). Изучено изменение содержания усвояемой формы P_2O_5 Вятско-Камского фосфорита при механической активации его в активаторах различного типа. Установлено влияние способа получения NP-, PK-, NPK – удобрений на содержание усвояемой формы P_2O_5.

Keywords: complex fertilizers, phosphate rock, mechanochemical activation, available form of P_2O_5, grinding, ammonium nitrate, urea, potassium chloride.

This work considers the production process for complex fertilizers based on ground phosphate rock of Vyatka-Kama deposit (Russian Federation). There have been studied the changes of available form of P_2O_5 in composition based Vyatka-Kama phosphorite under its mechanical activation in activators of different types. There have been determined the influence of the production way of the NP-, PK-, NPK – fertilizers on the content of available form of P_2O_5 in the composition.

Введение

Выбор фосфатного сырья и определение способа его переработки является основной задачей при организации производства комплексных фосфорсодержащих удобрений.

Ежегодная потребность в фосфорсодержащих удобрениях для агропромышленного комплекса Российской Федерации и Республики Беларусь в последние годы обеспечивается на уровне 30%. Вследствие отсутствия в Республике Беларусь разрабатываемых месторождений фосфатного сырья перспективно использовать фосфатные руды стран ближнего зарубежья. Особый интерес представляет Вятско-Камское (Верхнекамское) месторождение фосфоритов (Российская Федерация), расположенное в 1800 км от Беларуси. Участие наших стран в едином экономическом пространстве, позволит обеспечить этим сырьем производителей минеральных удобрений Республики Беларусь.

Вятско-Камское месторождение фосфоритов расположено в Кировской области Российской Федерации, в 150-200 км к северу-востоку от г. Киров и является самым крупным среди месторождений желваковых фосфоритов России. Протягивается с юго-запада на север-восток, в междуречье рек Вятка и Кама, на 120 км, шириной до 30-50 км. Площадь 1,9 тысяч км^2. В нем сосредоточено порядка 42% всех запасов фосфоритных руд РФ. Общие запасы – 307 млн. т P_2O_5, промышленные – 102 млн. т, активные – 55 млн. т [1]. Его руда содержит 6,8 – 18 % P_2O_5. Минералогический состав Вятско-Камской фосфоритной муки (ВКФМ) (%): фосфат – 69; глауконит – 19; кварц – 6; кальцит – 2,5; пирит и гидроксиды железа – 2,0; прочие – 1,5. [2]. Содержание P_2O_5 в обогащенном («мытом») фосфатном сырье Вятско-Камского рудника составляет 21–23 %, при этом, в фосфорите отмечается малое содержание MgO и высокая доля P_2O_5 находится в усвояемой лимоннорастворимой форме (7-7,5 %) [3].

Подавляющее большинство фосфорсодержащих удобрений в настоящее время получают кислотными методами, для чего используют химическую энергию серной, фосфорной или азотной кислот. Методы кислотной переработки фосфатного сырья обладают рядом серьезных недостатков, а именно: высокими требованиями к качеству исходного сырья, многостадийностью, требованиями к коррозионной стойкости используемого оборудования, необходимостью улавливания фторсодержащих газов, образованием трудноутилизируемых отходов (например – фосфогипса).

Большая часть разведанных запасов фосфоритов не удовлетворяет требованиям для кислотной переработки и используется в незначительных масштабах, при том, что месторождения такого низкосортного фосфатного сырья распространены достаточно широко.

Использование традиционных кислотных технологий переработки фосфоритов Вятско – Камского месторождения в принципе возможно, но экономически неэффективно, вследствие следующих обстоятельств:

1. Содержание фосфорного ангидрида (P_2O_5) не превышает 22-23 % масс., что приводит к повышению расходных норм по кислоте и повышению себестоимости процесса кислотного разложения.

2. В высоких концентрациях присутствуют т.н. «полуторные оксиды», в основном Fe_2O_3 и Al_2O_3, которые связывают до 30% фосфорного ангидрида в неусвояемую растениями форму, что дополнительно уменьшает выход товарной продукции на тонну сырья [4].

Как показано исследованиями ряда авторов [5], замена химической энергии, используемой в традиционных технологиях, на механическую при механохимической активации может привести к переводу неусвояемого фосфора в усвояемую форму. При

этом удается избежать ряда негативных последствий для окружающей среды.

Анализ литературных данных позволяет определить следующие основные направления переработки низкосортного фосфатного сырья:

- частичная замена высококачественного фосфатного сырья низкосортным в производстве экстракционной фосфорной кислоты, суперфосфатов, азотнокислотной вытяжки [6];
- разложение фосфатного сырья пониженной нормой минеральных кислот [7];
- приготовление фосфоритной муки на основе фосфоритов желвакового типа [5];
- «сухая» либо «мокрая» механохимическая активация фосфоритов в том числе в смеси с минеральными или органическими добавками [2].

Имеются литературные данные [2] по использованию Вятско-Камского фосфорита в производстве эффективных комплексных удобрений с высоким содержанием усвояемой формы P_2O_5. В указанных работах изучен процесс взаимодействия ВКФМ с азотнофосфорнокислотной вытяжкой и растворами аммиачной селитры. Однако такие технологии могут быть внедрены при наличии на предприятии производства азотной кислоты и не исключают воздействия на окружающую среду.

В связи с вышесказанным большой научный и практический интерес представляет исследование возможности механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов в технологиях переработки низкосортных фосфоритов в NPK удобрения.

В работе [5] изложены обобщённые результаты по исследованию механохимической активации апатитов, предложена теоретическая основа процесса. Согласно [2, 5] активация апатитов происходит из-за появления в результате активации в кристаллической решётке апатита дефектов (так называемая «аморфизация»), ослабляющих связи и упрощающих растворение соединений фосфора в почвенных растворах. Однако перенесение полученных данных на фосфориты некорректно, т.к. они не являются чистыми фосфатами, а содержат большое количество различных примесей и не обладают достаточно упорядоченной кристаллической решёткой. Таким образом, физико-химические основы процесса механоактивации фосфоритов осложнены протеканием взаимодействий между фосфатной составляющей и примесями в составе исходного фосфорита и требуют дальнейшего изучения.

Существует несколько путей прикладного использования механохимического метода переработки фосфатных руд: безреагентная механическая активация фосфатных руд с последующим смешиванием с другими питательными компонентами; механическая обработка фосфатных руд с различными добавками, в процессе которой происходят взаимодействия фосфатов с введёнными реагентами, повышающие содержание усвояемой (лимоннорастворимой) формы фосфора.

Экспериментальная часть

Целью наших исследований явилось определение оптимального технологического режима получения комплексных удобрений на основе Вятско-Камской фосфоритной муки (ВКФМ) «сухим» бескислотным способом.

Задачи исследования:

1) Изучить активируемость ВКФМ при механической обработке ее в мельницах-активаторах наиболее широко используемых в промышленности.

2) Исследовать изменение содержания усвояемой формы P_2O_5 ВКФМ при различных способах приготовления двух- и трехкомпонентных удобрительных композиций.

3) Предложить марки комплексных удобрений, которые будут востребованы аграриями и расширят ассортиментный ряд доступных по стоимости комплексных удобрений.

Для экспериментальных исследований авторы использовали Вятско-Камскую фосфоритную муку марки А согласно ТУ 2183-001-56852592-02.

Выполненный нами химический анализ исходной ВКФМ показал содержание (масс. %) CaO-37,5; $P_2O_{5общ}$-22,4; $P_2O_{5усв}$-7,2 (32,1% от общего содержания); SiO_2-13,6; Al_2O_3-4,6; Fe_2O_3-3,9; MgO-1,9; F-2,1; CO_2-7,7; п.п.п. - 6,3.

С целью определения фазового состава фосфорита был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker, представлена на рисунке 1.

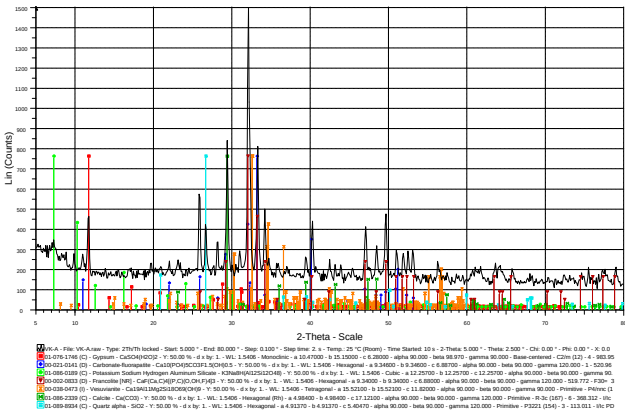

Рис. 1 – Рентгенограмма фосфорита Вятско-Камского месторождения

В образце фосфорита выявлено присутствие следующих основных фаз: фторапатит – $Ca_5F(PO_4)_3$, гидроксилапатит $Ca_5OH(PO_4)_3$, $Ca_5OH(PO_4)_3$, франколит, α-кварц – α-SiO_2, кальцит – $CaCO_3$, гипс – $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, везувианит – $Ca_{19}Al_{11}Mg_2Si_{18}O_{69}(OH)_9$.

Для механохимической активации могут использоваться аппараты для измельчения твёрдых материалов, однако, как отмечалось выше, для активации необходимо, чтобы достаточно большая часть энергии расходовалась на деформирование кристаллической решётки, а не на измельчение, что достигается подбором соотношения сил, действующих на частицы активируемого материала.

Авторами [2] выполнены исследования и анализ эффективности процесса измельчения в мельницах различных типов (шаровой, вибрационной, струйной и аэродинамической) на модельном материале близком по физико-механическим свойствам к фос-

фориту. Эффективность процесса активации сравнивается по результатам измельчения одного и того же материала при достижении одинаковой дисперсности конечного продукта. Указанные типы мельниц имеют различный механизм измельчения и существенные конструктивные особенности, поэтому для выполнения корректного сопоставительного анализа авторы сравнивают эффективность процесса измельчения по условному параметру, который включает в себя гранулометрическую характеристику измельчённого материала, производительность агрегата, энергозатраты и совершенство конструкции, характеризуемое массой мельницы.

Руководствуясь поставленными целями и задачами, в нашем случае целесообразно оценивать эффект активации по изменению содержания усвояемой формы фосфора ($P_2O_{5лр}$). Критерием эффективности являлось относительное содержание усвояемой формы фосфора ($P_2O_{5лр}$/ $P_2O_{5ОБЩ}$), так называемая степень активации.

Механохимическая активация природных фосфатов (апатитов и фосфоритов), приводящая к значительному увеличению доли усвояемых фосфатов, существенно зависит от типа активатора; интенсивности и продолжительности механического воздействия.

В работах, выполненных ранее [8, 9], основная часть экспериментов по механохимической активации (МХА) фосфоритов проводилась в планетарных мельницах. Однако, среди измельчающего оборудования, которое могло бы послужить в качестве промышленного активатора, наибольший интерес представляют шаровые мельницы барабанного типа (низкая скорость нагружения с преимущественным воздействием сжатия), вибрационные мельницы (средняя скорость нагружения, воздействие преимущественно стесненным ударом) и дисмембраторы (высокая скорость нагружения, воздействие свободным ударом) [5, 10].

Результаты и их обсуждение

Автором [5] на основании проведенных исследований механохимической активации апатита в мельницах различного типа сделан вывод о том, что обработка образцов апатита стальными шарами малых диаметров в ударно-истирающем режиме дает значительно более высокий эффект активации по сравнению с использованием шаров большого диаметра, обработка которыми идет только в ударном режиме при прочих одинаковых параметрах осуществления процесса.

При выборе условий механохимической активации в шаровой мельнице учитывалось также, что оптимальной (рабочей) частотой вращения барабана-активатора является частота вращения близкая к критической при измельчении (переход от ударного действия к ударно-истирающему) [10].

В связи с вышеуказанным для активации фосфорита в барабанной шаровой мельнице-активаторе с внутренним объемом барабана 55 см^3, были выбраны следующие параметры: соотношение массы шаров к массе пробы – от 10 : 1 до 20 : 1. Частота вращения барабана – 60 (ударный режим), 100 и 140 мин$^{-1}$(ударно-истирающий режим), степень заполнения барабана – 0,3. Для исследований были выбраны стальные шары диаметром 5, 10 мм, обеспечивающие проведение процесса в ударно-истирающем режиме.

Степень активации ВКФМ, обработанной в барабанной шаровой мельнице-активаторе представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость степени активации Вятско-Камского фосфорита (%) от условий его обработки в барабанной шаровой мельнице-активаторе

Частота вращения барабана, мин$^{-1}$	Продолжительность активации, мин	Шаровая нагрузка	10:1		15:1		20:1	
		Диаметр шаров, мм	5	10	5	10	5	10
60	5	Содержание усвояемой формы P_2O_5, % от общего содержания в образце	–	20,22	–	20,49	–	28,33
	10		33,40	19,15	46,01	17,9	44,68	17,15
	30		34,52	20,31	48,33	22,63	45,21	23,43
	60		36,08	27,75	42,44	43,21	43,09	55,45
100	10	то же	36,53	24,54	41,11	26,59	36,30	37,55
	30		38,08	25,97	42,49	26,24	51,31	46,78
	60		36,93	35,68	60,22	32,25	40,71	34,39
140	10	то же	37,42	32,47	42,09	32,34	39,15	36,30
	30		42,98	40,04	43,74	37,95	39,33	41,3
	60		44,28	34,74	60,94	34,48	62,29	51,58

Как видно из представленных данных, наилучшие результаты получены при частоте вращения барабана активатора 100–140 мин$^{-1}$. Установлено, что из всех изученных параметров наибольшее влияние оказывает диаметр шаров. Использование стальных шаров диаметром 5 мм по сравнению с шарами большего диаметра (10 мм), при прочих равных условиях приводит к увеличению степени активации на 15–20%. В оптимальных условиях это позволяет перевести в усвояемую форму до 60% P_2O_5 от общего его содержания в исходном фосфорите.

В процессе механохимической активации ВКФМ (табл. 1), при каждом индивидуальном сочетании параметров в зависимости времени активации наблюдается максимум степени активации. Очевидно, что данный максимум достигается быстрее при увеличении энергии, переданной активируемой композиции (диаметр шаров 5 мм, шаровая нагрузка 15:1 и 20:1) и наблюдается при продолжительности активации 60 минут. При низкой энергии, переданной активируемой композиции наблюдается снижение содержания усвояемой формы P_2O_5 по сравнению с его содержанием в исходном фосфорите, что обусловлено агломерацией частиц материала.

Использование барабанной шаровой мельницы-активатора не позволяет вести процесс с достаточной интенсивностью и приводит к большим энергозатратам и намолу шаров. В связи с этим нами были использованы в качестве активаторов более эффективные мельницы – вибрационная мельница и дисмембратор.

При проведении опытов в вибрационной мельнице навески фосфатного сырья смешивали с мелющими телами (в качестве которых использовали стальные шары диаметром 1 мм; 2,8 мм; 6 мм) в массовом соотношении материал:стальные шары 1:8 и 1:10 и помещали в размольные стаканы с внутренним объемом 70 см^3, которые затем устанавливали в подвижную раму мельницы. После обработки материала в течение 15-20 мин при частоте колебаний 1470 мин$^{-1}$ фосфатное сырье подвергали рассеву на ситах с размерами ячеек: 200, 100, 80, 40 и 20 мкм при помощи рассеивающей машины Retsch AS 200. Измерение удельной поверхности материала выполняли на приборе ПСХ-8А.

Содержание усвояемой формы фосфора, дисперсность материала и удельная поверхность активированного Вятско-Камского фосфорита в вибрационной мельнице стальными шарами малых диаметров представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость содержания усвояемой формы фосфора, остатка на сите (%) и удельной поверхности ВКФМ, активированного в вибромельнице от продолжительности активации и шаровой нагрузки

Продолжительность активации, мин / шаровая нагрузка	Содержание $P_2O_{5лр.}$ %	Остаток на сите, %						$S_{уд.}$, см^2/г.
		Размер ячейки, мкм						
		200	100	80	40	20	<20	
Без нагрузки (исходный материал)	7,21	53,71	37,30	7,60	1,39	0,00	0,00	3079,8
диаметр шаров – 6 мм и 2,8 мм (массовое соотношение 3:7)								
15 / 1:8	7,77	8,75	25,68	14,78	35,58	15,21	0,01	4013,5
15 / 1:10	7,38	6,14	34,21	18,42	32,28	8,95	0,00	4428,6
20 / 1:8	8,39	5,23	27,37	16,92	38,38	12,10	0,00	4186,7
20 / 1:10	8,18	11,07	41,39	27,41	19,97	0,15	0,00	4674,0
диаметр шаров – 6 мм и 2,8 мм (массовое соотношение 1:1)								
15 / 1:8	8,57	9,94	26,24	13,95	34,12	15,61	0,14	3898,9
15 / 1:10	8,3	1,53	29,17	16,11	29,31	23,61	0,28	4386,5
20 / 1:8	8,38	1,41	32,97	16,64	38,62	10,36	0,00	4495,9
20 / 1:10	8,06	6,31	32,78	28,12	27,85	4,94	0,00	4721,8
диаметр шаров – 6 мм и 2,8 мм (массовое соотношение 7:3)								
15 / 1:8	7,80	0,01	37,66	23,87	33,15	5,30	0,00	4296,9
15 / 1:10	7,60	0,03	33,49	18,82	34,53	13,12	0,00	4151,25
20 / 1:8	8,00	5,41	34,99	21,62	28,88	9,10	0,00	4428,6
20 / 1:10	7,01	5,21	42,71	22,05	26,56	3,47	0,00	4605,7
диаметр шаров 1,0 мм								
15 / 1:8	6,18	6,03	40,17	21,95	27,55	4,30	0,00	4037,8
15 / 1:10	7,84	6,72	45,72	26,12	21,27	0,17	0,00	5541,3
20 / 1:8	6,485	11,58	46,16	21,71	19,10	1,45	0,00	3940,4
20 / 1:10	5,935	7,23	48,21	23,92	20,58	0,06	0,00	4128,5

Как следует из данных, представленных в таблице 2, максимальная эффективность механохимической активации исследуемого фосфорита достигается при использовании смесей стальных шаров диаметром 6 и 2,8 мм, взятых в массовом соотношении 1:1, продолжительности процесса 15 минут и шаровой нагрузке 1:8.

Изучение процесса МХА ВКФМ в дисмембраторе проводили, как с классификационной камерой (при угле наклона лопаток α= -30°), так и без неё. Частота вращения ротора варьировалась от 500 об/мин до 4000 об/мин, с шагом 500 об/мин.

Результаты механической активации ВКФМ в дисмембраторе представлены в таблице 3.

Анализ данных таблицы 3 показал, что при обработке Вятско - Камского фосфорита в дисмембраторе наибольшей дисперсностью обладает материал, измельченный при частотах вращения ротора 2500 и 3000 об/мин при угле наклона лопаток классификационной камеры α= -30°. Однако, во всех опытах наблюдалась отрицательная эффективность активации – содержание $P_2O_{5лр}$ в образцах снижалось в 1,4-1,9 раза по сравнению с исходным.

Таким образом, ударные нагрузки по сравнению с ударно-истирающими и истирающими не оказы-

вают эффекта активации и проводить механохимическую активацию данного фосфорита в дисмембраторе нецелесообразно. Но такой способ обработки можно использовать как стадию предварительной подготовки сырья перед химической активацией.

Таблица 3 – Зависимость содержания усвояемой формы фосфора, остатка на сите (%) при активации ВКФМ в дисмембраторе от частоты вращения ротора

Частота вращения ротора, мин$^{-1}$	Содержание $P_2O_{5лр.}$ %	Остаток на сите, %				
		Размер ячейки, мкм				
		200	100	80	40	20
без классификационной камеры						
500	3,92	6,54	78,97	9,34	5,14	0,00
1000	3,84	9,91	76,29	12,07	1,72	0,00
1500	3,77	11,3	69,86	13,62	5,22	0,00
2000	3,97	59,32	35,40	5,28	0	0,00
2500	4,49	22,59	49,78	20,18	7,46	0,00
3000	4,22	62,86	34,29	2,86	0	0,00
3500	3,84	51,05	42,76	4,87	1,32	0,00
угол наклона лопаток классификационной камеры α= -30°						
2000	5,26	25,14	40,73	22,02	12,11	0,00
2500	4,58	18,16	36,43	21,71	22,70	1,00
3000	4,62	17,48	33,99	19,20	27,70	1,63
3500	4,67	20,44	37,43	16,67	16,67	8,79

С целью выявления структурных изменений в процессе механической активации были выполнены исследования методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра: NEXUS^{TM} E.S.P. (Thermo Nicolet, США). Спектры представлены на рисунке 2.

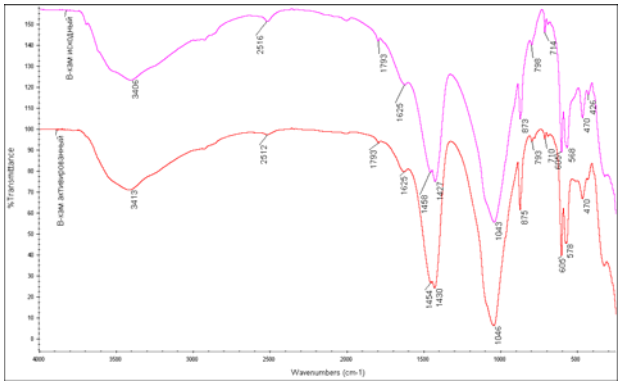

Рис. 2 – ИК-спектры фосфоритной муки Вятско-Камского месторождения

На ИК-спектрах имеются полосы поглощения в областях 1427, 873, 714 см$^{-1}$, характерные колебаниям карбонат-иона; 798, 470 см$^{-1}$, характерные колебаниям Si-O-Si; 1043 см$^{-1}$ – валентные колебания и 605, 568 см$^{-1}$ – деформационные колебания тетраэдра $[PO_4]^{3-}$. В области 3406, 1625 см$^{-1}$ имеются полосы поглощения, характерные валентным и деформационным колебаниям структурносвязанной воды. На ИК-спектрах активированного фосфорита (нижний спектр) наблюдаются:

- изменение соотношения интенсивностей полос деформационного колебания фосфата (605 и 578 см$^{-1}$);
- сдвиг полос валентных колебаний CO_3^{2-} (1427 см$^{-1}$) и PO_4^{3-} (1043 см$^{-1}$) в сторону более высоких значений частот 1430 см$^{-1}$ и 1046 см$^{-1}$ соответственно;
- изменение ширины и интенсивности полос колебаний ионов CO_3^{2-} (1430 см$^{-1}$) и PO_4^{3-} (1046 см$^{-1}$).

Изменение полос колебаний основных функциональных групп фосфорита свидетельствует о нарушениях кристаллической структуры в процессе механической активации.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение изменения содержания усвояемой формы фосфора в зависимости от вида (химического состава) калийсодержащих и азотсодержащих солевых компонентов NPK удобрений, используемых в качестве соактивирующей добавки, а также применяемых в составе традиционных комплексных удобрений при различных способах приготовления двух- и трехкомпонентных удобрительных композиций:

- смешении фосфоритной муки с минеральными солевыми добавками;
- предварительной механохимической активации фосфорита с последующим смешением с минеральными солевыми добавками;
- механохимической активации фосфатно-солевых композиций.

В качестве калийсодержащей солевой добавки использовали хлористый калий, так как он является самым крупнотоннажным и доступным калийным удобрением. Выбор азотного компонента не так ограничен и представлен сернокислым аммонием, аммиачной селитрой, карбамидом, хлористым аммонием. Сернокислый аммоний является дешёвым удобрением, обладающим высокой физиологической кислотностью, что облегчает переход соединений фосфора в усвояемую форму. Карбамид является концентрированным азотным удобрением, обладает низкой физиологической кислотностью по сравнению с сернокислым аммонием, более высокой гигроскопичностью и стоимость, однако несомненным преимуществом является высокое содержание в нем азота (46%). Аммиачная селитра и хлористый аммоний также могут быть использованы в качестве добавок, однако они обладают высокой гигроскопичностью и содержат 34% и 26% азота соответственно. Кроме того хлористый аммоний содержит

хлор, внесение которого может неблагоприятно сказаться на некоторых сельскохозяйственных культурах. Исходя из вышесказанного, в качестве азотного компонента для приготовления композиций на основе механоактивированных низкосортных фосфоритов были выбраны два технических продукта: сернокислый аммоний и карбамид.

Механохимическую активацию ВКФМ с указанными солевыми соактивирующими добавками осуществляли в вибромельнице в установленном ранее режиме. Добавки вводили в виде сухих солей в массовом соотношении «фосфорит:добавка» – 1:5; 1:4; 1:3; 1:2; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1.

Изменение степени активации фосфата в зависимости от соотношения «фосфорит:добавка» представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость степени активации ВКФМ (%) от вида минеральной добавки и метода получения удобрительной композиции

Массовое соотношение фосфорит:добавка	Вид минеральной добавки		
	$CO(NH_2)_2$	$(NH_4)_2SO_4$	KCl
Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированного фосфорита / Фосфатно-солевая композиция на основе активированного фосфорита			
1:5	73,01 / 86,02	86,55 / 96,89	69,54 / 68,73
1:4	74,01 / 92,07	83,65 / 97,51	80,88 / 92,21
1:3	76,50 / 77,82	66,50 / 84,41	51,14 / 79,77
1:2	59,59 / 65,59	69,27 / 73,36	62,59 / 74,05
1:1	58,81 / 63,32	67,50 / 83,25	58,44 / 67,25
2:1	36,68 / 37,91	36,23 / 44,73	37,64 / 40,18
3:1	31,01 / 39,45	38,41 / 41,41	28,91 / 37,22
4:1	40,98 / 44,13	41,38 / 44,05	42,20 / 51,53
5:1	33,86 / 35,64	34,77 / 38,05	28,64 / 33,23
Механохимическая активация фосфатно-солевых композиций			
1:5	74,55	85,14	67,27
1:4	78,82	74,02	80,88
1:3	72,14	72,77	73,86
1:2	51,04	62,14	61,41
1:1	63,32	67,50	67,25
2:1	44,32	48,0	49,77
3:1	44,03	47,19	55,01
4:1	44,13	44,05	51,53
5:1	38,14	40,64	29,23

Из данных, представленных в таблице 4, следует, что все исследуемые добавки обладают активирующей способностью. Наиболее существенное влияние на степень активации оказывает природа и количество солевой добавки, а не наличие предварительной стадии механохимической активации. Так, при массовом соотношении ВКФМ и добавки 1:5, степень активации неактивированного фосфорита повышается в 2,5 раза до 86%, в то время как степень активации активированного фосфорита увеличивается почти в 3 раза до 98%; при массовом соотношении фосфорита и добавки 1:1 степень активации неактивированного фосфорита повышается в 2 раза до 67%, а степень активации активированного фосфорита увеличивается в 2,5 раза до 83%, а при массовом соотношении 5:1 – влияние стадии предварительной активации фосфорита практически одинаковое (степень активации увеличивается до 35-38%).

Сравнение полученных результатов показывает, что набольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония, а хлорид калия и карбамид оказывают практически одинаковое влияние на степень активации ВКФМ.

Так как в наибольших масштабах производятся уравновешенные марки удобрений, то при приготовлении тройных удобрений в качестве модельных композиций были использованы смеси компонентов из расчета массового соотношения N:P:K – 1:1:1. Для расчета масс компонентов на основе анализа данных таблицы 4 принимали содержание усвояемой формы P_2O_5 в ВКФМ – 15 масс.%. Механохимическую активацию композиций проводили в вибрационной мельнице стальными шарами диаметром

2,8 мм в течение 15 минут при шаровой нагрузке равной 1:8.

Изменение степени активации исследуемого фосфатного сырья представлено в таблице 5.

Полученные данные еще раз подтвердили тот факт, что метод подготовки удобрительной композиции не оказывает существенного влияния на эффект активации и выбор конкретного способа производства NPK удобрений на основе механически активированной ВКФМ будет обусловлен характеристиками азотсодержащего компонента и хлористого калия – кристаллический, гранулированный либо мелкодисперсный (пыль циклонов).

Таблица 5 – Зависимость степени активации ВКФМ от метода его подготовки и состава композиции.

Состав композиции	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, % масс. (относительное содержание усвояемой формы P_2O_5, %)		
	Неактивированный фосфорит	Активированный фосфорит	МХА композиции
ВКФМ+KCl+$CO(NH_2)_2$	8,35 (37,2)	12,30 (54,8)	10,27 (45,7)
ВКФМ+ KCl+$(NH_4)_2SO_4$	11,06 (49,3)	15,15 (67,5)	15,28 (68,1)

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что введение твердых калий- и азотсодержащих компонентов (сульфат аммония, карбамид, хлорид калия) повышают степень активации ВКФМ. Доказано, что среди компонентов, входящих в состав основных марок смешанных и сложно-смешанных комплексных удобрений, набольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония.

Были получены следующие максимально уравновешенные марки комплексных удобрений:

- при применении неактивированной ВКФМ: 7:6:7; 10:6:10; 7:5:7; 8:5:8;

- на основе активированной ВКФМ: NP – 10:9 при использовании сульфата аммония, 9:8 при использовании карбамида; PK – 9:12; NPK – 8:8:8, 10:8:10 при использовании карбамида.

- при механохимической активации трехкомпонентных смесей: NPK 8:8:8 при использовании сульфата аммония; 10:8:10 при использовании карбамида.

Выполненный комплекс исследований является предпосылкой для разработки безотходной и экологически безопасной технологии производства NPK удобрений. Вовлечение низкосортного фосфатного сырья в производство комплексных минеральных удобрений позволит существенно расширить фосфатно-сырьевую базу и получать удобрения широкого ассортиментного ряда с минимальным объемом капитальных вложений в реконструкцию существующих производств.

Литература

1. Перова, В. П. Состояние сырьевой базы Верхнекамского фосрудника и возможное направление использования его фосфатной продукции. / В. П. Перова, Краснов А. А. // В кн. «Проблемы фос-фатного сырья России». Люберцы. : ЗАО «Горхимпрогресс», 1999. – с. 35–37.
2. Малявин А.С., Бризицкая Н.М., Букколини Н.В., Казак В.Г. Исследование процесса получения азотно-фосфорных удобрений с использованием предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки. // Химическая технология. 2008, т. 9, № 4, с. 153-157
3. Ангелов, А. И., Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений. / А. И.Ангелов, П. Л.Денисов // М.: НИИТЭХИМ. –1984. 53 С.
4. Проектирование опытно-промышленной установки по переработке фосфоритов Вятско – Камского месторождения [Электронный ресурс] / ЗАО «Национальная газовая компания».- Режим доступа: http://www.gazcompany.ru, свободный. (Дата обращения: 14.01.2016 г.)
5 Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М. : СО РАН, 2007. – 261 с.
6. Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Черчес Г.Х. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорган. в-в. 2013. С. 71-77.
7. Набиулин Ю.Н., Панова Н.С. // Труды ГИГХС – 1982. Вып. 56, 56с.
8. Антипов С.В., Соколов М.Т. Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов // Труды БГТУ. 2004. - №12 – С. 56 – 60.
9. Антипов С.В., Соколов М.Т. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата // ЖПХ. – 2007 – Т.80 – С. 20 – 24.
10. Касперович А.В. и др.Технологические свойства эластомерных композиций, наполненных измельченным вулканизатом, полученным ударно-сдвиговым методом // Вестник Казан. технол. ун-та. 2014. Т.17, №16. – С. 126-131.

© **А. Ф. Минаковский** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и общей химической технологии, Белорусский госуд. технол. университет, sashmin@mail.ru; **В. И. Шатило** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, shatsilo@belstu.by; **О. И. Ларионова** – асп. той же кафедры, larionovao91@mail.ru; **О. Б. Дормешкин** – д-р техн. наук, проф., проректор по научной работе, зав. каф. технологии неорганических веществ и общей химической технологии, Белорусский госуд. технол. университет, Dormeshkin@yandex.ru; **Л. Ф. Стоянова** – канд. техн. наук, доц. каф. общей химической технологии КНИТУ; **С. С. Ахтямова** – канд. пед. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, Ahtjamova@rambler.ru.

© **A. F. Minakouski** – Ph. D. (Engineering), assistant professor, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University, sashmin@mail.ru; **V. I. Shatsilo** – Ph. D. (Engineering), assistant professor, shatsilo@belstu.by; **V. I. Laryionava** – Ph. D. Student, larionovao91@mail.ru; **O. B. Dormeshkin** – D. Sc. (Engineering), professor, Vice rector, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University, Dormeshkin@yandex.ru; **L. F. Stoyanova** - Ph.D.In Education, Associate Professor, Department of general chemical technology KNRTU; **S. S. Akhtyamova** – Ph.D.In Education, Associate Professor, Department of technology of processing of polymers and composite material KNRTU, ahtjamova@rambler.ru.