

**А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

## **БЕСКИСЛОТНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ (БАССЕЙН КАРАТАУ) В КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ**

**Аннотация.** Обоснован выбор фосфоритов бассейна Каратау Республики Казахстан в качестве перспективного фосфорсодержащего сырья для производителей Беларуси. Изучен процесс активации фосфоритов месторождения Жанатас бассейна Каратау (Казахстан) в барабанной шаровой мельнице, дисмембраторе и вибрационной мельнице. Исследовано влияние на активруемость фосфатного сырья твердых калий- и азотсодержащих компонентов (хлорид калия, сульфат аммония, карбамид). В оптимальных условиях в усвояемую форму «сухим» методом может быть переведено свыше 60 %  $P_2O_5$  фосфорита, что является предпосылкой для разработки безотходной и экологически безопасной технологии производства НРК-удобрений.

**Ключевые слова:** фосфорит, механохимическая активация, активатор, сульфат аммония, карбамид, хлорид калия, комплексные удобрения

**Для цитирования.** Минаковский, А. Ф. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 376–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384>

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

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

## **NON-ACID METHOD FOR PROCESSING OF THE KARATAU PHOSPHORITES INTO COMPLEX FERTILIZERS**

**Abstract.** The choice of the Karatau phosphorites (The Republic of Kazakhstan) as a perspective phosphorus-containing raw material for Belarusian producers is substantiated. The process of activation of phosphate of the Zhanatas deposit (Karatau basin (Kazakhstan)) in a drum ball mill, a dismembrator and a vibratory mill was researched. The influence of solid potassium- and nitrogen-containing components (potassium chloride, ammonium sulfate, urea) on the activability of the phosphorites has been studied. Under optimum conditions more than 60 % of  $P_2O_5$  of phosphorite can be transferred to the digestible form by the “dry” method, which is a prerequisite for the development of a non-waste and environmentally safe technology for the production of NPK fertilizers.

**Keywords:** phosphorite, mechanochemical activation, activator, ammonium sulfate, urea, potassium chloride, complex fertilizers

**For citation.** Minakouski A. F., Shatilo V. I. Non-acid method for processing of the Karatau phosphorites into complex fertilizers. *Vesti 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>

**Введение.** Республика Беларусь имеет развитый аграрный сектор. Для обеспечения эффективности производства продукции растениеводства необходимо внедрение новейших технологий обработки почвы, использование высокоурожайных сортов, а также комплексное применение минеральных удобрений и средств защиты растений. Одним из основных факторов, определяющих урожайность растений, является применение фосфорсодержащих минеральных удобрений.

Техническая база по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений Беларуси способна удовлетворить имеющийся в настоящее время спрос на данную продукцию. Однако основной проблемой, с которой сталкиваются производители фосфорсодержащих удобрений, является отсутствие отечественной сырьевой базы наряду с дорогостоящим импортируемым

из России высококачественным апатитовым сырьем. По этой причине практический интерес представляет изучение возможности использования более доступного фосфатного сырья стран Таможенного союза. Большой интерес представляют фосфориты бассейна Каратау Республики Казахстан [1].

По запасам фосфора, в пересчете на  $P_2O_5$ , Каратауский бассейн является одним из самых крупных в странах СНГ. Общие балансовые запасы составляют 1729 млн т, а с учетом прогнозных – более 3 млрд т  $P_2O_5$ . Фосфориты Каратау относятся к группе пластовых микрозернистых фосфоритов и представляют собой плотные, крепкие плитчатые породы от темно-серого до черного цвета.

На территории Каратауского фосфоритоносного бассейна выявлено 45 месторождений, при этом основные промышленные запасы руд сосредоточены на пяти главнейших: Чулактау, Аксай, Жанатас, Кокджон и Коксу. Выделяют три основных промышленных типа фосфоритных руд месторождений бассейна Каратау: богатые, рядовые и бедные. Богатые фосфоритные руды развиты в поверхностных зонах ряда месторождений (Жанатас, Кокджон и др.) и в среднем содержат 28–30 %  $P_2O_5$ , 7–10 %  $SiO_2$ , 4–8 %  $CO_2$ , 47 %  $CaO$ , до 2,5–3,5 %  $MgO$ , 1–1,5 %  $Fe_2O_3$ , до 1 %  $Al_2O_3$  и пригодны для непосредственной переработки кислотными методами. Рядовые фосфоритные руды содержат 21–25 %  $P_2O_5$ . Количественные соотношения других компонентов в них непостоянны. Руды месторождений Кокджон и Аксай отличаются повышенным содержанием карбонатов (до 8–10 %  $CO_2$ ) и сравнительно низким содержанием кремнезема (10–15 %  $SiO_2$ ). На 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 (5–7 %  $CO_2$ ). Бедные фосфоритные руды представлены кремнисто-фосфатными породами с содержанием 18–21 %  $P_2O_5$ , 25–30 %  $SiO_2$ , 5–7 %  $CO_2$ , 2–2,5 %  $Fe_2O_3$ , 1–2 %  $Al_2O_3$ ; кремнисто-сланцевые руды содержат 18–20 %  $P_2O_5$  и 30–40 %  $SiO_2$  [2]. Добыча руды в бассейне производится открытым и подземным способами. В бассейне Каратау функционирует четыре открытых и два подземных рудника для добычи 19,2 млн т руды в год. Для переработки добытой руды создано десять рудоподготовительных производств общей мощностью около 20 млн т в год. При этом на месторождении Жанатас добывают свыше 6 млн в год фосфорита [2].

Однако вовлечение фосфоритных руд бассейна Каратау в кислотную переработку связано со значительными трудностями, которые обусловлены наличием в фосфатном сырье сопутствующих примесей, в первую очередь доломита. Содержание  $MgO$  в ряде случаев превышает 3 %. Кроме того, фосфориты Каратау содержат значительное количество кремнезема (10–15 %), который является балластом при кислотной переработке руды.

Анализ литературных данных позволяет определить следующие основные направления переработки фосфоритов: использование в производстве экстракционной фосфорной кислоты, суперфосфатов, азотнокислотной вытяжки, наряду с апатитовым концентратом [4]; разложение фосфатного сырья пониженной нормой минеральных кислот [5]; приготовление фосфоритной муки на основе фосфоритов желвакового типа [3]; «сухая» либо «мокрая» механохимическая активация (МХА) фосфоритов, в том числе в смеси с минеральными или органическими добавками [1].

Как показано исследованиями ряда авторов [3–4], замена химической энергии минеральных кислот, используемых в традиционных технологиях, на механическую при механохимической активации приводит к переводу неусвояемого фосфора в усвояемую форму.

Таким образом, большой научный и практический интерес представляет исследование возможности механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов в технологиях переработки низкосортных фосфоритов в комплексные удобрения.

В работе [3] изложены обобщенные результаты по исследованию механохимической активации апатитов, предложена теоретическая основа процесса. Активация происходит из-за появления в результате механического воздействия в кристаллической решетке апатита дефектов (так называемая «аморфизация»), ослабляющих связи и упрощающих растворение соединений фосфора в почвенных растворах [3]. Однако перенесение полученных данных на фосфориты



некорректно, так как они не являются чистыми фосфатами, а содержат большое количество различных примесей и не обладают достаточно упорядоченной кристаллической решеткой. Таким образом, процесс механоактивации фосфоритов сопряжен с взаимодействиями между фосфатной составляющей и примесями в составе исходного фосфорита, что требует дальнейшего изучения.

Существует несколько путей применения механохимического метода для переработки фосфатных руд – безреагентная механическая активация фосфатных руд и механохимическая обработка фосфатных руд с различными минеральными добавками, повышающими содержание усвояемой формы фосфора.

Цель исследований – установление оптимального технологического режима получения комплексных удобрений на основе фосфорита месторождения Жанатас бассейна Каратау «сухой» механохимической активацией. Задачи исследования: изучить влияние типа механического воздействия на степень перехода соединений фосфора в усвояемую форму; установить зависимость содержания усвояемой формы  $P_2O_5$  в фосфорите от способа получения двух- и трехкомпонентных удобрительных композиций.

Химический анализ исходной фосфоритной муки бассейна Каратау месторождения Жанатас показал содержание (мас. %): CaO – 39,44;  $P_2O_{5\text{общ}}$  – 25,66;  $P_2O_{5\text{усв}}$  – 5,1 (27,0 % от общего содержания);  $SiO_2$  – 17,66;  $Al_2O_3$  – 1,69;  $Fe_2O_3$  – 0,94; MgO – 2,83;  $CO_2$  – 6,3; п.п.п. – 3,7. С целью определения фазового состава фосфорита был проведен его рентгенофазовый анализ. Рентгенограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker, представлена на рис. 1. В образце фосфорита выявлено присутствие следующих основных фаз: фторапатит, гидроксил-апатит,  $\alpha$ -кварц, доломит, везувианит.

Для механохимической активации могут использоваться аппараты для измельчения твердых материалов, однако, как отмечалось выше, для активации необходимо, чтобы достаточно

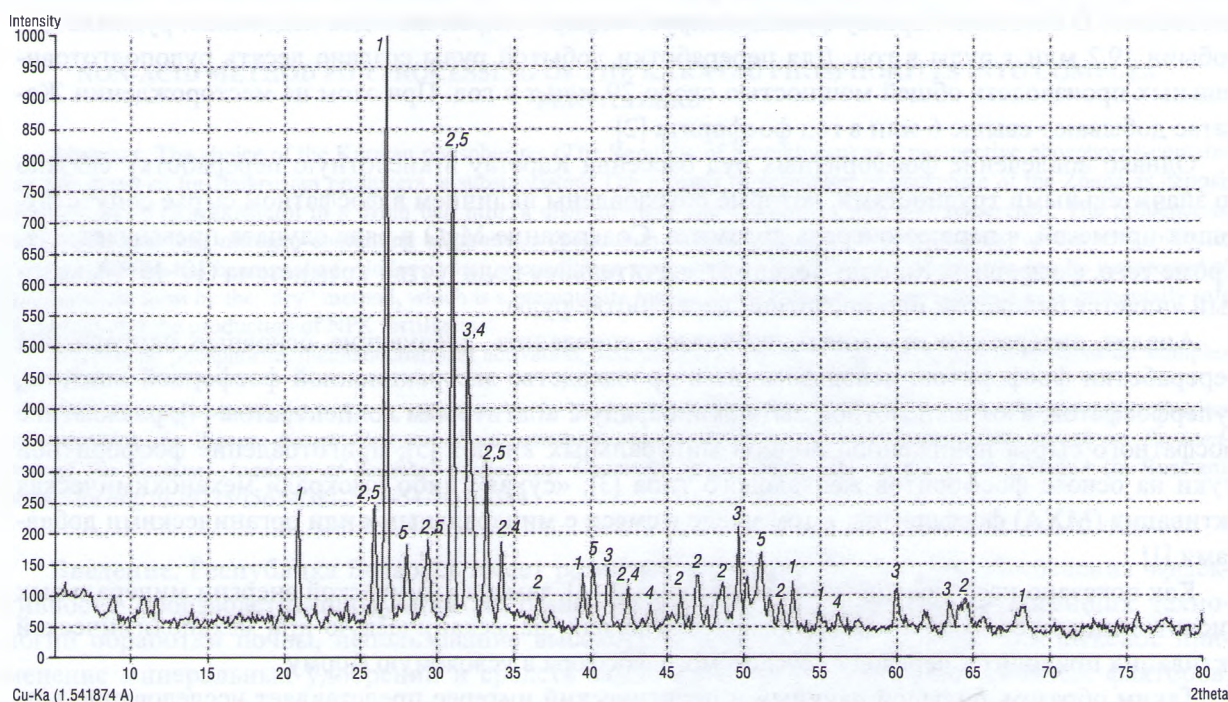


Рис. 1. Рентгенограмма фосфорита месторождения Жанатас: 1 –  $SiO_2$  (Silicon Oxide (Quartz alpha)); 2 –  $CaF(Ca,C)_4[(P,C)(O,OH,F)_4]_3$  (Calcium Phosphorus Fluoride Oxide (Francolite)); 3 –  $CaMg(CO_3)_2$  (Calcium Magnesium Carbonate (Dolomite)); 4 –  $Ca_{10}Mg_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$  (Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide (Vesuvianite ferric)); 5 –  $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1.5}(OH)_{0.5}$  (Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide (Carbonatefluorapatite))

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of phosphate of the Zhanatas deposit: 1 –  $SiO_2$  (Silicon Oxide (Quartz alpha)); 2 –  $CaF(Ca,C)_4[(P,C)(O,OH,F)_4]_3$  (Calcium Phosphorus Fluoride Oxide (Francolite)); 3 –  $CaMg(CO_3)_2$  (Calcium Magnesium Carbonate (Dolomite)); 4 –  $Ca_{10}Mg_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$  (Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide (Vesuvianite ferric)); 5 –  $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1.5}(OH)_{0.5}$  (Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide (Carbonatefluorapatite))



большая часть энергии расходовалась на деформирование кристаллической решетки, а не на измельчение, что достигается подбором соотношения сил, действующих на частицы активируемого материала. Авторами [3] 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 фосфориту. 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 измельченного материала, производительность агрегата, энергозатраты и совершенство конструкции.

Руководствуясь поставленными целями и задачами, целесообразно оценивать эффект активации по изменению содержания усвояемой формы (лимонно-растворимой) фосфора ( $P_2O_{5\text{усв}}$ ). Критерием эффективности является относительное содержание усвояемой формы фосфора ( $P_2O_{5\text{усв}}/P_2O_{5\text{общ}}$ ), 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 [6, 7], основная часть экспериментов по механохимической активации 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 сил сжатия), вибрационные мельницы (средняя скорость нагружения, воздействие преимущественно стесненным ударом) и дисмембраторы (высокая скорость нагружения, воздействие свободным ударом) [3].

**Результаты и их обсуждение.** Авторами [3] 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 большего диаметра, обработка которыми идет только в ударном режиме при прочих одинаковых параметрах осуществления процесса.

При выборе условий механохимической активации в шаровой мельнице [4] учитывалось также, что оптимальной (рабочей) частотой вращения барабана-активатора является частота вращения близкая к критической при измельчении (переход от ударного действия к ударно-истирающему).

В связи с вышеуказанным для исследования активации фосфорита в барабанной шаровой мельнице с внутренним объемом барабана  $55\text{ см}^3$ , 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  $\text{мин}^{-1}$  (ударно-истирающий режим); степень заполнения барабана – 0,3; мелющие тела – стальные шары диаметром 5 и 10 мм. Полученные результаты представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, наибольшее влияние на степень активации 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. В оптимальных условиях это позволяет перевести в усвояемую форму до 37 %  $P_2O_5$  от общего его содержания в исходном фосфорите.

Использование барабанной шаровой мельницы-активатора не позволяет вести процесс с достаточной интенсивностью, приводит к большим энергозатратам и намолу шаров. В связи с этим изучено использование в качестве активаторов вибрационной мельницы и дисмембратора.

Выполнена серия опытов по механохимической активации фосфорита Жанатас в вибрационной мельнице с размольными барабанами объемом  $70\text{ см}^3$ . С целью выбора вида мелющих тел и оптимальной продолжительности процесса было определено массовое соотношение «материал : мелющие тела» = 1 : 3,75, обеспечивающее оптимальную загрузку размольного барабана.

Т а б л и ц а 1. Степень активации фосфорита в зависимости от условий обработки в барабанной шаровой мельнице

T a b l e 1. Phosphorite activation degree depending on processing conditions in a ball drum mill

Частота вращения барабана, об/мин	Продолжительность активации, мин	Шаровая нагрузка					
		10 : 1		15 : 1		20 : 1	
		Диаметр шаров, мм					
		5	10	5	10	5	10
60	10	7,70 / 35,80	4,53 / 21,07	7,56 / 35,16	4,81 / 22,37	6,86 / 31,91	4,68 / 21,77
	30	6,39 / 29,72	4,26 / 19,81	6,54 / 30,42	3,72 / 17,30	6,89 / 32,04	3,92 / 18,23
	60	7,09 / 32,98	6,43 / 29,91	6,39 / 29,72	6,45 / 30,00	7,19 / 33,44	7,03 / 32,70
100	10	6,34 / 29,49	5,75 / 26,74	7,55 / 35,12	6,62 / 30,79	6,72 / 31,26	6,41 / 29,81
	30	7,69 / 35,77	5,34 / 24,84	6,81 / 31,67	5,75 / 26,74	7,21 / 33,53	5,82 / 27,07
	60	6,05 / 28,14	6,71 / 31,21	6,69 / 31,12	6,94 / 32,28	6,52 / 30,33	6,16 / 28,65
140	10	6,25 / 29,07	5,03 / 23,40	6,25 / 29,07	4,95 / 23,02	6,08 / 28,28	6,70 / 31,16
	30	7,36 / 34,23	6,41 / 29,81	7,52 / 34,98	7,03 / 32,70	7,88 / 36,65	7,16 / 33,30
	60	7,94 / 36,93	7,22 / 33,58	8,08 / 37,58	7,37 / 34,28	8,11 / 37,72	7,58 / 35,26

П р и м е ч а н и е: числитель – содержание усвояемой формы  $P_2O_5$ , мас.%; знаменатель – степень активации фосфорита, %.

В качестве мелющих тел использовали керамические шары диаметром 15 мм, стальные шары диаметром 6 и 12 мм и цильбепс. После обработки материала в течение заданного времени при частоте колебаний  $1470 \text{ мин}^{-1}$  фосфатное сырье подвергали расसेву 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.

Анализ полученных результатов, показал, что активирующий эффект начинает проявляться при продолжительности процесса более 8 мин. Оптимальная продолжительность активации составляет не менее 15 мин при использовании цильбепса либо стальных шаров. Степень активации при этом достигала 33,2 %.

В экспериментах с использованием цильбепса наблюдалось резкое увеличение удельной поверхности материала (от 1344,42 до 2791,5  $\text{см}^2/\text{г}$ ) наряду с повышением содержания крупной фракции, что свидетельствует об агломерации фосфорита. Повышение содержания  $P_2O_{5\text{усв}}$  в образце до 7,14 мас.% можно объяснить высокой дефектностью структуры агломерированных частиц, являющейся следствием воздействия значительной истирающей нагрузки на активируемый материал, превышающей таковую при использовании других типов мелющих тел. Использование стальных шаров показало эффект аналогичный использованию цильбепса, но выраженный менее ярко. Так, дисперсность активированного материала оказалась в 1,7 – 2,1 раза выше, чем при использовании цильбепса, в то же время наблюдалось снижение удельной поверхности с 2791,55 до 1827,37  $\text{см}^2/\text{г}$ . Это позволяет сделать вывод о более низкой дефектности структуры активированных частиц. Содержание фосфора в усвояемой форме в активируемом фосфорите повышается по мере увеличения продолжительности процесса активации и имеет небольшое отличие для различных типов мелющих тел.

Использование в качестве мелющих тел стальных шаров малого диаметра 6 и 12 мм обусловлено тем, что их намол значительно меньше по сравнению с керамическими шарами, наряду с обеспечением более равномерной загрузки и соответственно активации материала по всему объему барабана. Представляло интерес изучение воздействия на исследуемый фосфорит смеси мелющих тел. Для этого использовали смеси стальных шаров диаметром 6, 12 и 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 и 1 : 1 : 1. Содержание усвояемой формы фосфора, дисперсность материала и удельная поверхность активированного фосфорита в вибрационной мельнице смесью стальных шаров малых диаметров представлена в табл. 2.

Анализ полученных результатов (табл. 2), позволяет сделать вывод, что наиболее эффективно применение в качестве активирующей нагрузки смеси стальных шаров диаметрами 6, 12 и 18 мм



**Таблица 2. Зависимость содержания усвояемой формы  $P_2O_5$  (мас.%), остатка на сите (%) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) фосфорита, активированного в вибромельнице от продолжительности активации при шаровой нагрузке 1:3,75**

**Table 2. Dependence of the content of the digestible  $P_2O_5$  form (wt.%), the residue on the screen (%) and the specific surface area ( $S_{уд}$ ) of phosphorite activated in the vibratory mill on the duration of activation at a ball load of 1:3.75**

Продолжительность активации, мин	Содержание $P_2O_{5усв}$ , мас.%	Остаток на сите, %						$S_{уд}$ , $см^2/г$
		размер ячейки, мкм						
		200	100	80	40	20	<20	
Диаметр шаров – 6 и 12 мм (массовое соотношение 1:1)								
5	5,64	6,82	39,27	17,68	30,93	5,30	0,00	1664,6
8	6,33	5,02	36,99	19,75	32,60	5,64	0,00	1718,78
15	5,83	10,40	33,71	16,07	33,40	6,43	0,00	1882,8
20	5,78	14,29	29,52	17,46	33,02	5,71	0,00	2084,9
Диаметр шаров – 6, 12 и 18 мм (массовое соотношение 1:1:1)								
5	6,85	10,37	43,21	16,67	26,54	3,21	0,00	1712,32
8	4,76	12,56	36,34	18,93	27,88	4,29	0,00	1839,46
15	7,72	13,08	34,89	17,45	30,84	3,74	0,00	2079,88
20	7,52	15,23	29,51	18,91	32,04	4,31	0,00	2064,58

в массовом соотношении 1:1:1, обработка которой осуществляется в течение 15–20 мин. В этих условиях отмечается наибольшее содержание  $P_2O_{5усв}$  и максимальное увеличение удельной поверхности.

Был изучен процесс механохимической активации фосфорита в дисмембраторе как с использованием классификационной камеры, так и без нее. Частоту вращения ротора варьировали от 1500 до 3500 об/мин. Установлено, что при использовании в качестве активатора дисмембратора наряду со значительным увеличением дисперсности фосфорита содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  изменяется незначительно. Наибольшее содержание  $P_2O_{5усв}$  в образцах (6,9 мас.%) отмечено при частоте вращения ротора 1500 об/мин, при дальнейшем увеличении частоты вращения ротора наблюдалось снижение содержания  $P_2O_{5усв}$ . Эффект применения классификационной камеры незначителен.

Таким образом, ударные нагрузки по сравнению с ударно-истирающими и истирающими не вызывают эффекта активации, поэтому проводить механохимическую активацию данного фосфорита в дисмембраторе нецелесообразно.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение изменения содержания усвояемой формы фосфора в зависимости от вида (химического состава) калий- 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 и карбамидом, выпускаемым в Беларуси в больших объемах.

Механохимическую активацию фосфорита с указанными солевыми соактивирующими добавками осуществляли в вибромельнице в установленном ранее оптимальном режиме (активирующая нагрузка – смесь стальных шаров диаметром 6, 12 и 18 мм в массовом соотношении 1:1:1; массовое соотношение фосфорит:мелющие тела – 1:8; продолжительность активации – 15 мин). 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 фосфорита в зависимости

Таблица 3. Зависимость степени активации фосфорита (%) от вида минеральной добавки и метода обработки удобрительной композиции

Table 3. Dependence of the activation degree of phosphorite (%) on the type of mineral additive and the treatment method of the fertilizer composition

Массовое соотношение фосфорит : добавка	Вид минеральной добавки		
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KCl
<b>Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированного фосфорита</b>			
<b>Фосфатно-солевая композиция на основе активированного фосфорита</b>			
1 : 5	53,32	52,84	53,48
	61,44	58,00	64,08
1 : 4	54,73	56,89	45,27
	52,36	61,50	65,55
1 : 3	44,92	53,68	44,92
	47,84	58,44	64,04
1 : 2	36,36	50,28	45,84
	49,20	57,92	62,64
1 : 1	35,90	35,35	35,12
	36,31	36,90	37,51
2 : 1	27,24	30,32	29,76
	29,52	35,72	34,16
3 : 1	25,36	32,08	27,92
	33,28	33,68	29,00
4 : 1	25,36	33,44	25,56
	37,30	31,99	24,45
5 : 1	22,80	26,12	27,20
	22,92	28,80	27,64
<b>Механохимическая активация фосфатно-солевых композиций</b>			
1 : 5	74,55	85,14	67,27
1 : 4	54,73	61,50	45,27
1 : 3	53,48	58,96	40,36
1 : 2	41,37	47,21	38,01
1 : 1	36,90	38,27	37,12
2 : 1	42,60	37,52	34,08
3 : 1	38,24	34,56	29,08
4 : 1	25,36	33,44	25,56
5 : 1	23,14	31,64	22,23

от соотношения фосфорит : добавка представлено в табл. 3. Из данных 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. Наибольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония, а хлорид калия и карбамид практически одинаково влияют на степень активации фосфорита Каратау.

Так как в наибольших масштабах производятся сбалансированные 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 табл. 3 принимали содержание усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорите – 11 мас.%. Механохимическую активацию композиций проводили в вибрационной мельнице стальными шарами диаметром 2,8 мм в течение 15 мин при шаровой нагрузке равной 1 : 8. Изменение степени активации исследуемого фосфатного сырья представлено в табл. 4.

Полученные данные подтвердили тот факт, что метод приготовления удобрительной композиции не оказывает существенного влияния на эффект активации, в отличие от вида солевой соактивирующей добавки.



Т а б л и ц а 4. Зависимость содержания усвояемой формы  $P_2O_5$  (мас.%) и степени активации фосфорита (%) от состава и метода приготовления композиции

Table 4. Dependence of the content of the digestible  $P_2O_5$  form (wt.%) and phosphorite activation degree (%) on the composition and method of preparation of the composite

Состав композиции	Содержание усвояемой формы $P_2O_5$ в образцах в пересчете на фосфорит / Степень активации		
	неактивированный фосфорит	активированный фосфорит	МХА композиции
Фосфорит + KCl + $CO(NH_2)_2$	5,85 / 23,03	7,75 / 30,50	8,77 / 40,80
Фосфорит + KCl + $(NH_4)_2SO_4$	7,95 / 31,30	10,48 / 41,26	9,34 / 43,40

**Выводы.** Изучено влияние ряда технологических параметров процесса активации фосфоритов месторождения Жанатас бассейна Каратау (Казахстан) в наиболее эффективных промышленных мельницах – барабанной шаровой мельнице, дисмембраторе и вибрационной мельнице. Установлено, что механохимическую активацию исследуемого фосфорита наиболее целесообразно осуществлять в истирающем режиме. Оптимальными параметрами можно считать использование в качестве активирующей нагрузки смеси стальных шаров диаметром 6, 12 и 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 : 1 при продолжительности активации 15 мин и массовом соотношении фосфорит : мелющие тела 1 : 8.

В результате проведенных исследований установлено, что при введении в состав удобрительной композиции твердых калий- и азотсодержащих компонентов (сульфат аммония, карбамид, хлорид калия) содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  в фосфорите повышается в ~1,5 раза (относительное содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  увеличивается от 21,4 до 36,6 %). При использовании активированных фосфоритов степень перехода  $P_2O_5$  в усвояемую форму на 2–10 % выше, чем при использовании неактивированного фосфорита. Доказано, что среди компонентов, входящих в состав основных марок смешанных и сложносмешанных комплексных удобрений, наибольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония.

Выполненный комплекс исследований позволяет сделать вывод, что в оптимальных условиях в усвояемую форму «сухим» методом может быть переведено свыше 60 %  $P_2O_5$  фосфорита, что является предпосылкой для разработки безотходной и экологически безопасной технологии производства НРК-удобрений, а вовлечение низкосортного фосфатного сырья в производство комплексных минеральных удобрений позволит существенно расширить фосфатную сырьевую базу и получать удобрения широкого ассортимента ряда.

#### Список использованных источников

1. 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.
2. Ангелов, А. И. Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений / А. И. Ангелов, П. Л. Денисов. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 53 с.
3. Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М.: СО РАН, 2007. – 261 с.
4. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, №8. – С. 43–50.
5. Активация природного фосфатного сырья / Б. М. Беглов, [и др.]; отв. ред. Т. А. Атакузиев; Акад. наук Респ. Узбекистан. Ин-т общ. и неорганич. химии. – Ташкент Ургенч: Хозрем, 1999. – 112 с.
6. Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Труды БГТУ. Сер. III: Химия и технология неорганических веществ. – 2004. – № 12 – С. 56–60.
7. Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – С. 20 – 24.

#### References

1. 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).
2. 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. 53p. (in Russian).



3. 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).

4. Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I., Dormeshkin O. B., Stoyanova L. F., Ahtyamova S. S. The study of an acid-free method for processing the phosphorite of the Vyatka-Kama deposit into complex fertilizers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 8, pp. 43–50 (in Russian).

5. Beglov B. M., Namazov Sh. S., Mirzakulov H. Ch., Umarov T. Zh., Atakuzyev T. A.(ed). *Activation of natural phosphate raw materials*. Tashkent Urgench: Hozrem Publ., 1999. 112 p. (in Russian).

6. Antipov S. V., Sokolov M. T. Mechanochemical activation in the processing of natural phosphates. *Trudy Beloruskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya 3. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of the BSTU Chemistry and technology of inorganic substances*, 2004, no. 12, pp. 56–60 (in Russian).

7. Antipov S. V., Sokolov M. T. Mechanochemical activation in the process of production of feed defluorinated phosphate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol.80, no. 1, pp. 19–23. <https://doi.org/10.1134/s1070427207010041>

### Информация об авторах

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

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

### Information about the authors

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

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